

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES-PHYSIQUES
PAR

Monsieur Daniel LEPINE

1^{re} THESE. - "Résonance de spin d'électrons localisés et délocalisés dans le
Silicium dopé au Phosphore entre 20°K et 300°K."

2^e THESE. - PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

Soutenues le 30/6/1969 devant la Commission d'examen.

MM. P. NOZIERES

Président.

J. FRIEDEL
I. SOLOMON
J.M. WINTER

Examineurs.

T H E S E S

Présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Pour obtenir

Le Grade de Docteur-ès-Sciences Physiques

par

Daniel LEPINE

-:-

1ère Thèse : "Résonance de spin d'électrons localisés et délocalisés dans
le silicium dopé au phosphore entre 20° K et 300° K".

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 30 Juin 1969 devant la Commission d'Examen.

MM. P. NOZIERES

Président

J. FRIEDEL

I. SOLOMON

Examineurs

J.M. WINTER



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p 1
<u>CHAPITRE I</u> : Calcul de la distribution électronique	p 5
A) Structure du centre donneur	p 5
B) Répartition des électrons entre les niveaux donneurs	p 9
<u>CHAPITRE II</u> : Procédure expérimentale et caractéristiques principales de la résonance	p 15
A) Procédure expérimentale	p 15
1) Echantillons	p 15
2) Dispositif expérimental	p 16
B) Le spectre de résonance électronique	p 17
1) Structure hyperfine résolue ($T < 40^{\circ}\text{K}$)	p 17
2) Structure hyperfine non résolue ($T > 50^{\circ}\text{K}$)	p 18
<u>CHAPITRE III</u> : La relaxation à basse température ($20^{\circ}\text{K} < T < 75^{\circ}\text{K}$)	p 21
A) Modulation de l'interaction hyperfine par le mouvement des spins	p 21
1) L'interaction hyperfine	p 21
2) Modulation de l'interaction hyperfine	p 23
B) Mouvement lent des spins. Structure hyperfine résolue ($20^{\circ}\text{K} < T < 40^{\circ}\text{K}$)	p 25
C) Mouvement rapide des spins. Structure hyperfine non résolue ($50^{\circ}\text{K} < T < 75^{\circ}\text{K}$)	p 28
Appendice	p 32
<u>CHAPITRE IV</u> : La relaxation électronique à haute température ($150^{\circ}\text{K} < T < 300^{\circ}\text{K}$)	p 37
A) Relaxation spin-réseau et mobilité électronique	p 37
B) Relaxation de spin et mobilité de réseau	p 40
C) Relaxation de spin et mobilité limitée par les impuretés ionisées	p 41
D) Largeur de raie à haute température	p 42
Appendice	p 46

<u>CHAPITRE V</u> : La relaxation à température intermédiaire ($75^{\circ}\text{K} < T < 150^{\circ}\text{K}$)	p 49
A) L'interaction spin-orbite dans l'état triplet $1s(T_2)$	p 50
B) Contribution à la relaxation transverse de l'interaction spin-orbite	p 53
C) Conclusions	p 59
1) Remarques sur la grandeur de l'interaction spin-orbite	p 59
2) Interprétation des résultats de résonance à forte concentration en donneurs	p 62
Appendice	p 64
<u>CHAPITRE VI</u> : Largeur de raie électronique à 77°K en présence de contrainte uniaxiale	p 67
A) Structure du triplet $1s(T_2)$ en présence de contrainte uniaxiale	p 68
1) Effet d'une contrainte uniaxiale appliquée le long de la direction $\langle 001 \rangle$	p 68
2) Effet d'une contrainte appliquée le long de la direction $\langle 111 \rangle$	p 71
B) Effet d'une contrainte uniaxiale sur la largeur de raie	p 71
1) Contrainte appliquée le long de la direction $\langle 001 \rangle$	p 71
2) Contrainte appliquée le long de la direction $\langle 111 \rangle$	p 73
C) Méthode et résultats expérimentaux	p 73
1) Méthode utilisée	p 73
2) Effet de la contrainte sur la largeur de raie	p 74
D) Conclusion	p 74
CONCLUSION	p 79
REFERENCES	p 85
REMERCIEMENTS	p 89

INTRODUCTION.

Dans le silicium, le remplacement d'un atome du réseau par un élément du groupe V de la classification de Mendeleiev donne naissance à un centre donneur paramagnétique. Dans l'approximation de la masse effective, la structure des niveaux d'énergie de ce centre est celle d'un atome hydrogénoïde. L'énergie de liaison de cet atome est de l'ordre de 500°K dans le cas du phosphore. ⁽¹⁾

La résonance électronique du phosphore dans le silicium n'a été étudiée de façon approfondie qu'aux très basses températures ($T \approx 4^{\circ}\text{K}$). ^(2, 3, 4) A ces températures, l'excitation thermique est négligeable, et seul l'état fondamental du centre donneur est peuplé. Les caractéristiques du spectre de résonance de ce centre sont alors déterminées par les interactions magnétiques statiques subies par l'électron dans l'état fondamental : couplages hyperfins avec le noyau donneur et avec les noyaux de silicium ²⁹ voisins. C'est grâce à l'étude détaillée de ce spectre que Feher ⁽⁵⁾ a pu mesurer de façon très précise la densité électronique à l'emplacement du noyau donneur et sur les sites voisins du réseau cristallin.

Le propos de ce travail a été d'étudier la résonance électronique du silicium dopé au phosphore, à température assez élevée pour que l'excitation thermique ne soit plus négligeable ($20^{\circ}\text{K} \lesssim T \lesssim 300^{\circ}\text{K}$), et dans une gamme de concentration telle que l'on puisse adopter pour les phosphores l'image simple de centres paramagnétiques indépendants ($7,5 \times 10^{14} \text{cm}^{-3} \lesssim N_D \lesssim 8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$).

Grâce à cette étude nous avons obtenu des informations quantitatives, tant sur les processus d'excitation que sur les propriétés des états excités du donneur.

On sait en effet que la relaxation du spin électronique est liée à la modulation aléatoire des interactions magnétiques que subit l'électron dans ses divers états orbitaux possibles. Aux températures considérées, la forme du spectre de résonance dépendra donc à la fois de l'intensité de ces interactions et du mouvement électronique entre ces états. Le mouvement induit par les vibrations du réseau sera en particulier, l'un des processus de modulation que nous envisagerons.

Il va de soi que pour interpréter quantitativement les résultats expérimentaux, il sera indispensable de connaître la répartition des électrons entre les différents états des donneurs. C'est pourquoi nous consacrerons un premier chapitre au calcul de cette répartition.

Dans le Chapitre II nous décrirons la procédure expérimentale et de façon qualitative les caractéristiques marquantes de la résonance. Nous verrons que dans les trois régions de température qui correspondent au peuplement préférentiel de l'état fondamental, du premier niveau excité et de la bande de conduction, la résonance présente un comportement propre à chacune de ces régions. Nous expliquerons ce comportement dans les chapitres III, IV et V.

A basse température ($T \lesssim 75^\circ\text{K}$), c'est principalement l'état fondamental du donneur qui est peuplé. Nous montrerons

que l'élargissement des raies de structure hyperfine observé à $T \approx 30^\circ\text{K}$, est dû à l'excitation thermique de l'électron, de l'état fondamental vers le premier niveau excité du donneur. Des mesures de largeur de raie, nous déduirons la probabilité de cette transition.

A haute température ($T \gtrsim 150^\circ\text{K}$) la quasi-totalité des électrons donneurs se trouvent excités dans la bande de conduction. Les collisions qu'ils subissent alors sur les phonons et les donneurs ionisés limitent leur mobilité. Celles de ces collisions qui se font avec retournement de spin déterminent la largeur de la raie de résonance. Elliott⁽⁶⁾ a montré que dans ce cas, il devait exister une relation simple entre ces deux grandeurs. Nous verrons que cette relation est expérimentalement bien vérifiée.

Dans la gamme des températures intermédiaires ($75^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim 150^\circ\text{K}$), la population du premier niveau excité du phosphore passe par un maximum. L'interaction spin-orbite dans ce niveau, est modulée dans le temps par l'excitation thermique de l'électron vers les états de la bande de conduction, et par sa desexcitation vers le niveau fondamental. La relaxation à température intermédiaire est essentiellement régie par ce mécanisme. De la mesure de la largeur de raie nous déduirons la valeur de l'interaction spin-orbite dans le premier niveau excité, ainsi que la probabilité de transition induite par le réseau entre ce niveau et la bande de conduction. Nous décrirons dans le Chapitre VI un test expérimental mettant directement en évidence l'importance de ce processus de relaxation.

En conclusion, nous verrons qu'avec deux paramètres ajustables seulement, le modèle de relaxation proposé rend compte quantitativement des résultats de résonance dans les domaines étendus de température et de concentration considérés. Enfin, nous commenterons brièvement les principaux résultats de physique des solides obtenus.

CHAPITRE I.

CALCUL DE LA DISTRIBUTION ELECTRONIQUE.

Structure du centre donneur.

Dans l'approximation de la masse effective,⁽¹⁾ le hamiltonien de l'électron non appairé du phosphore s'écrit :

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2 m_0} + V(r) - \frac{e^2}{K r} \quad \text{I.1}$$

où $V(r)$ est le potentiel périodique du cristal, $-\frac{e^2}{K r}$ le potentiel coulombien dû au phosphore ionisé, m_0 la masse de l'électron libre et K la constante diélectrique du silicium ($K = 12$). On montre alors que les fonctions propres $\Psi^{(n)}(\vec{r})$ du hamiltonien $\mathcal{H}$ sont des combinaisons linéaires de fonctions d'onde hydrogénoides $F_j^{(n)}(\vec{r})$ correspondant aux 6 minima $\vec{k}_j$ de la bande de conduction, modulées par les fonctions de Bloch

$$\phi_j(\vec{r}) = e^{i \vec{k}_j \cdot \vec{r}} U_{\vec{k}_j}(\vec{r}) \quad \text{de ces minima :}$$

$$\Psi^{(n)}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 \alpha_j F_j^{(n)}(\vec{r}) e^{i \vec{k}_j \cdot \vec{r}} U_{\vec{k}_j}(\vec{r}) \quad \text{I.2}$$

Les fonctions $F_j^{(n)}(\vec{r})$ sont les solutions de l'équation de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\ell} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m_t} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{e^2}{K r} \right] F_j(\vec{r}) = E F_j(\vec{r}) \quad \text{I.3}$$

L'axe des z est pris le long de la direction $\vec{k}_j$; m_ℓ , m_t sont

les masses effectives longitudinales et transverses et valent respectivement $0,98 m_0$ et $0,19 m_0$. La solution variationnelle de cette équation est pour l'état fondamental la fonction

$$F_j^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{(\pi a^2 b)^{1/2}} e^{-\left(\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}\right)^{1/2}}$$

où $a = 25 \text{ \AA}$ et $b = 14 \text{ \AA}$.

L'énergie de liaison correspondante pour l'électron est $E_{\text{calc}}^{(0)} = 0,029 \text{ eV}$. Dans l'hypothèse d'une masse effective isotrope m^* , la solution de l'équation I.3 aurait été pour l'état fondamental la fonction 1 s : $F_j^{(0)}(\vec{r}) = \frac{1}{(\pi a^{*3})^{1/2}} e^{-r/a^*}$, limite de $F_j^{(0)}(\vec{r})$ lorsque m_l et m_t tendent vers m^* ; l'énergie de liaison qui lui correspond est alors égale à la valeur précédemment calculée si l'on prend pour m^* et a^* les valeurs $m^* = 0,3 m_0$, $a^* = 21 \text{ \AA}$. De la même façon les solutions successives de l'équation I.3, $F_j^{(1)}(\vec{r})$, $F_j^{(2)}(\vec{r})$, etc... admettent comme limites les fonctions hydrogénoides 2 s, 2 p₀, 2 p_{±1} etc... et on les désigne généralement par cette notation.

Les 6 minima de la bande de conduction du silicium étant équivalents, l'état fondamental de l'électron donneur est dans l'approximation de la masse effective, 6 fois dégénéré et admet comme fonctions de base les 6 combinaisons linéaires indépendantes de la forme I.2. Au voisinage immédiat de l'impureté cependant, la validité de cette approximation est en défaut. Dans cette région en effet, l'électron est soumis au potentiel cristallin et à celui de l'impureté. Le hamiltonien

réel a donc la symétrie tétraédrale de l'environnement et la théorie des groupes prévoit que le niveau fondamental 6 fois dégénéré se décompose en un singulet A_1 , un triplet T_2 et un doublet E .

La fonction d'onde du singulet correspond à la combinaison linéaire de la forme I.2 invariante par toutes les opérations de symétrie du groupe tétraédral. Sa valeur étant non nulle au site du noyau, l'électron subit dans cet état une interaction attractive de la part de l'impureté beaucoup plus intense que ne le prévoit la théorie de la masse effective. C'est pourquoi l'énergie de liaison dans l'état singulet est nettement plus grande que celle que l'on calcule dans cette approximation. Dans le cas du phosphore par exemple, cette énergie est $E_{\text{exp}}^{(0)} = 0,045$ eV alors que la valeur calculée est de 0,029 eV. Pour le doublet et le triplet au contraire, la fonction d'onde est nulle au site du noyau et les corrections à l'approximation de la masse effective sont faibles. On trouve expérimentalement que leurs énergies sont très voisines l'une de l'autre et diffèrent de l'énergie de l'état fondamental d'une quantité $\Delta = 0,011$ eV (Δ est appelée séparation "orbite-vallée").^(7,8,9) Les niveaux excités suivants sont beaucoup plus proches du minimum de la bande de conduction et leurs énergies sont également bien prévues dans le formalisme de la masse effective.

La structure des niveaux liés du phosphore dans le silicium est représentée sur la Figure 1. Ces niveaux sont numérotés (0), (1), (2) etc... à partir du fondamental et leurs énergies E_0 , E_1 , etc... sont comptées négativement à partir du minimum de la bande de conduction.

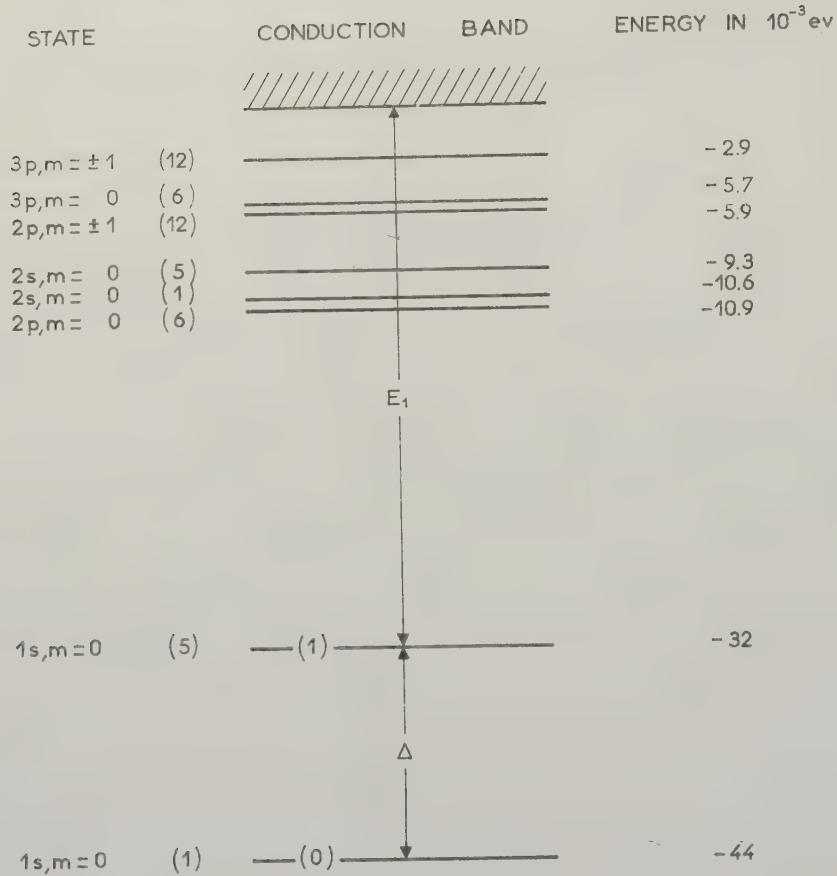


Figure 1 : Diagramme des niveaux d'énergie du phosphore dans le Silicium. Les cinq états excités $1s$ ont des énergies voisines que l'on a prises égales à une valeur commune E_1 . Le niveau (1) qui leur correspond est distant en énergie du niveau fondamental (0) d'une quantité Δ appelée séparation "orbite-vallée".

Répartition des électrons entre les niveaux donneurs.

On montre⁽¹⁰⁾ que la distribution des électrons sur les états liés du donneur et sur les états de la bande de conduction est décrite par les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_c = N_c e^{E_F/kT} \quad \text{I.4} \\ n_j = N_D \frac{g_j e^{(E_F - E_j)/kT}}{1 + \sum_i g_i e^{(E_F - E_i)/kT}} \quad \text{I.5} \\ N_D - N_A = n_c + \sum_j n_j \quad \text{I.6} \end{array} \right.$$

n_c , n_j sont respectivement les densités des électrons dans la bande de conduction et dans le niveau j ; E_j et g_j , l'énergie et la dégénérescence (compte-tenu du spin) du niveau j . N_c est la densité d'états équivalente pour la bande de conduction et N_D , N_A , les concentrations en donneur et accepteur.

Le niveau de Fermi E_F se trouvant bien au-dessus du maximum de la bande de valence, tous les niveaux de l'accepteur sont remplis. Le nombre d'électrons à partager entre les atomes donneurs et la bande de conduction est donc $(N_D - N_A)$ comme l'exprime l'équation I.6.

Les sommations dans les équations I.4 et I.5 sont restreintes aux termes associés aux niveaux dont l'énergie de liaison est supérieure à kT . Dans la gamme de température considérée, c'est une très bonne approximation de ne garder que les termes associés à l'état fondamental (0) et au premier

niveau excité (1). On peut alors calculer explicitement les rapports $n_0/(N_D - N_A)$; $n_1/(N_D - N_A)$; $n_c/(N_D - N_A)$, qui caractérisent les populations relatives des niveaux (0), (1) et de la bande de conduction. La valeur de ces rapports est représentée dans les figures 2(a,b,c) en fonction de la température et des concentrations N_D , N_A . L'examen de ces figures nous conduit alors à distinguer dans la gamme de température étudiée :

1) une région de basse température ($T \lesssim 75^\circ\text{K}$) qui correspond au peuplement préférentiel de l'état fondamental ;

2) une région de haute température ($T \gtrsim 150^\circ\text{K}$) où la plupart des électrons donneurs sont excités dans la bande de conduction ;

3) une région de température intermédiaire ($75^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim 150^\circ\text{K}$) où l'occupation du niveau intermédiaire (1) atteint des valeurs notables au moins pour les échantillons les plus dopés.

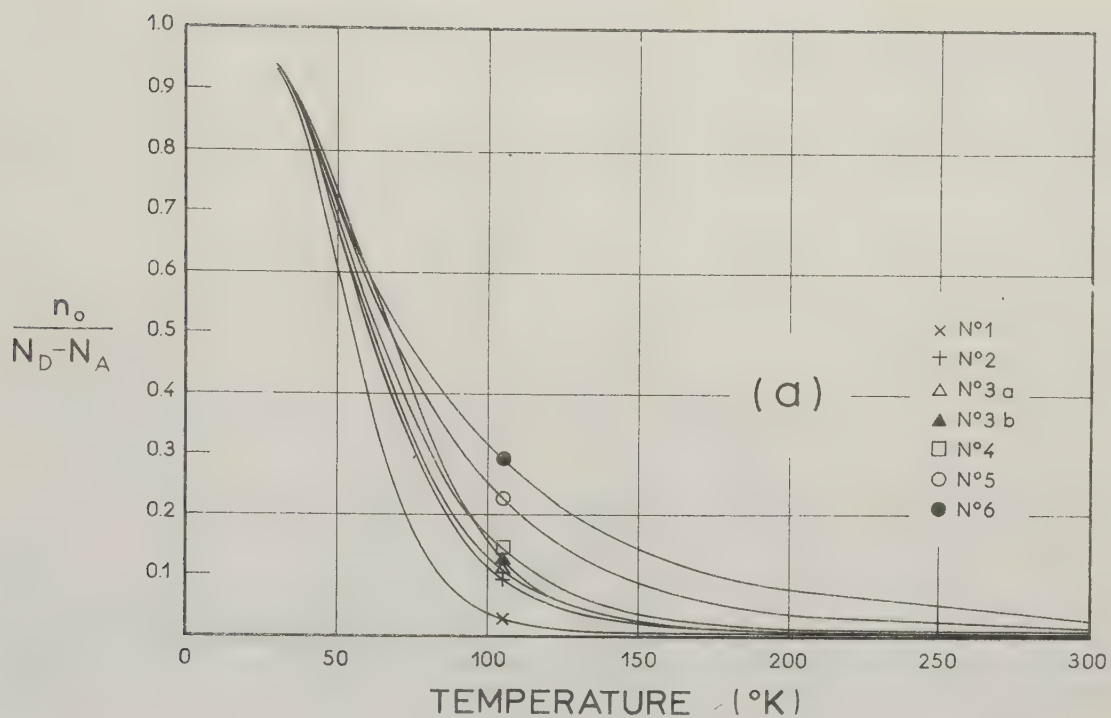


Figure 2(a) : Nombre relatif d'électrons dans l'état fondamental des donneurs. A basse température, la quasi-totalité des électrons sont piégés dans cet état. Les caractéristiques des échantillons sont données dans la Table I (Chapitre II).

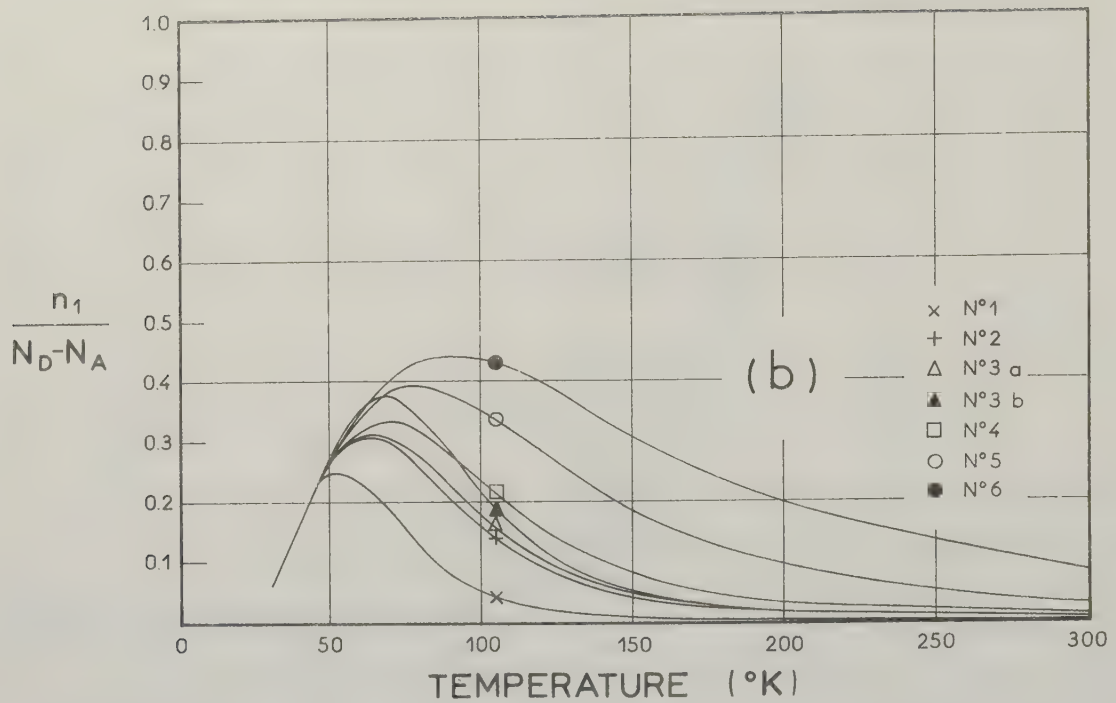


Figure 2(b) : Nombre relatif d'électrons dans le niveau intermédiaire (1).
A température intermédiaire, le taux d'occupation de ce niveau passe par un maximum. La valeur de ce maximum est fonction croissante de la concentration en donneurs.

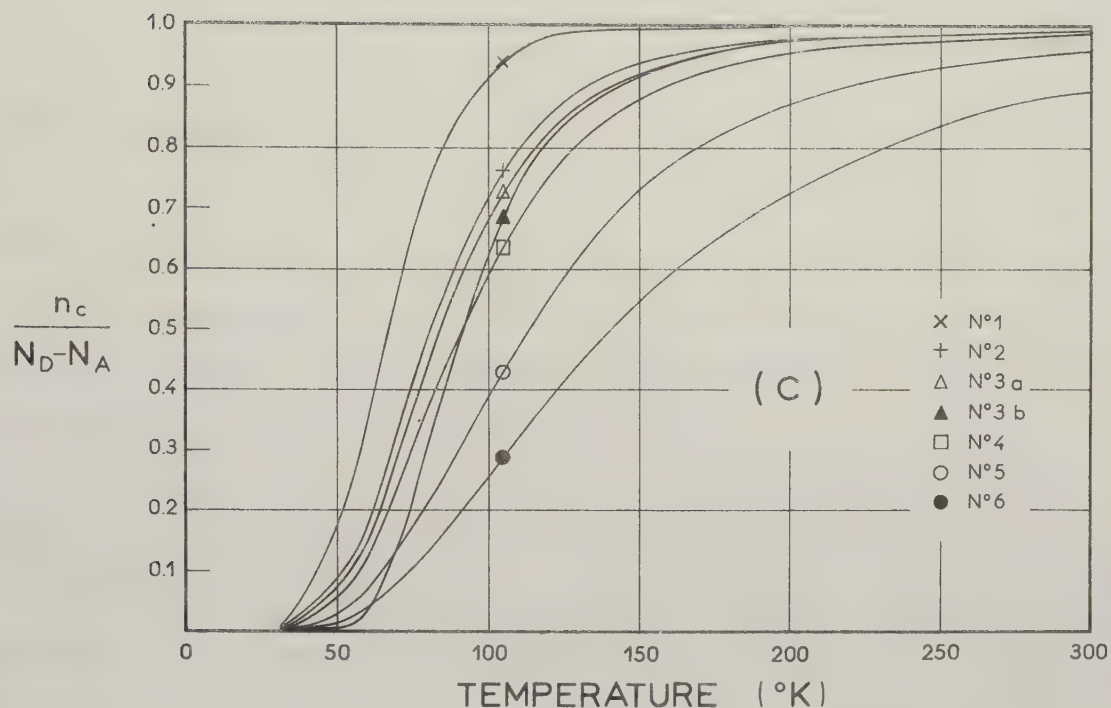


Figure 2(c) : Nombre relatif d'électrons dans la bande de conduction. A haute température, la quasi-totalité des donneurs sont ionisés. La proportion de donneurs ionisés est d'autant plus grande que la concentration N_D est plus faible. On remarque qu'à basse température, cette proportion est beaucoup plus faible pour l'échantillon compensé (N° 3b) que pour l'échantillon non compensé ayant la même concentration en donneurs.

CHAPITRE II

PROCEDURE EXPERIMENTALE ET CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE LA RESONANCE.

Procédure expérimentale.

1) Echantillons.

Les échantillons utilisés sont des monocristaux de silicium dont les caractéristiques de dopage et de résistivité sont indiquées dans le tableau suivant

Echantillon	Concentration en Phosphore N_D (par cm^3)	Concentration en Bore N_A (par cm^3)	Résistivité à température ordinaire (en Ω cm)
N° 1	$7,4 \times 10^{14}$	—	4,5
N° 2	$3,7 \times 10^{15}$	—	1,3
N° 3a	$4,5 \times 10^{15}$	—	0,9
N° 3b	$4,5 \times 10^{15}$	$2,8 \times 10^{15}$	2,4
N° 4	$7,8 \times 10^{15}$	—	0,6
N° 5	$2,7 \times 10^{16}$	—	0,2
N° 6	8×10^{16}	—	0,1

Ces échantillons se présentent sous forme de plaque mince d'épaisseur nettement inférieure à la profondeur de peau à la fréquence de résonance. (Cette épaisseur est de l'ordre de 100 μ pour l'ensemble des échantillons). Les effets de distorsion de la raie d'absorption liés à la variation de la phase du champ magnétique hyperfréquence dans l'échantillon⁽¹¹⁾ sont par suite tout-à-fait négligeables.

Le rapport de la surface au volume est pour de tels échantillons beaucoup plus petit qu'il ne le serait pour des échantillons en poudre. C'est pourquoi la raie de résonance attribuée aux états de surface⁽¹²⁾ est nettement moins intense que celle correspondant aux électrons créés par dopage. Elle peut d'ailleurs être complètement éliminée par un décapage superficiel au CP_4 .⁽¹³⁾

2) Dispositif expérimental.

Le spectromètre utilisé est de type homodyne et fonctionne dans la bande X. Nous avons réalisé des cavités hyperfréquence permettant la modulation rapide (100 KHz) du champ magnétique directeur. Ces cavités sont en nylon, argenté puis doré chimiquement sur une épaisseur de quelques microns. Leur fond, sur lequel est placé l'échantillon, est en cuivre épais. Elles fonctionnent dans le mode TE₁₀₂.

La mesure de la température est réalisée pour $T \gtrsim 50^\circ\text{K}$, à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan dont l'une des soudures est placée dans l'épaisseur du fond de la cavité. La variation de la température est obtenue par le chauffage lent de l'hélium gazeux baignant la cavité.

A basse température ($T \lesssim 50^\circ\text{K}$) la précision de la mesure est notablement améliorée par l'emploi d'une résistance Allen-Bradley (600 Ω , 1/8 Watt) préalablement étalonnée. Le fond de la cavité est en contact thermique, par l'intermédiaire d'un fil de cuivre, avec un bain d'hydrogène liquide à $20,4^\circ\text{K}$. La régulation de la température est alors obtenue par l'envoi d'un courant variable dans une résistance bobinée, placée contre le fond de la cavité.

1) Le spectre de résonance électronique.

Nous décrivons dans ce paragraphe les modifications du spectre de résonance lorsque la température varie. Deux régions de température sont à distinguer : l'une où la structure hyperfine de l'atome donneur est résolue ($T \lesssim 40^\circ\text{K}$) ; l'autre où au contraire on n'observe qu'une seule raie ($T \gtrsim 50^\circ\text{K}$).

1) Structure hyperfine résolue ($T \lesssim 40^\circ\text{K}$).

Dans la gamme de concentration considérée, le spectre de résonance électronique à très basse température se compose de deux raies dues à l'interaction hyperfine entre l'électron et le noyau de phosphore. La séparation de ces raies (42 G) correspond à une interaction hyperfine voisine de 120 MHz. Leur forme gaussienne et leur largeur (1,4 G) résultent du couplage hyperfin de l'électron donneur avec les noyaux de silicium²⁹ distribués au hasard sur les sites du réseau.⁽⁵⁾

Ces caractéristiques du spectre de résonance demeurent inchangées jusqu'à une température voisine de 30°K . Au delà de cette valeur on constate que les raies de structure hyperfine s'élargissent et simultanément se rapprochent l'une de l'autre. Le premier de ces effets est d'ailleurs beaucoup plus frappant que le second.

Lorsque l'élargissement des raies devient une fraction notable de la séparation hyperfine, le rapport signal sur bruit devient insuffisant pour qu'aucune mesure précise puisse être faite. La région de température correspondante est heureusement fort étroite. A $T \approx 50^\circ\text{K}$ en effet on voit réapparaître une raie unique dont nous allons décrire le comportement lorsque la température et la concentration varient.

2) Structure hyperfine non résolue ($T \gtrsim 50^\circ\text{K}$)

La raie de résonance observée dans cette région de température est lorentzienne. De sa position en champ on déduit la valeur du facteur g pour le donneur . $g = 1,999$. Cette valeur est indépendante de la température et de la concentration en donneurs dans les domaines considérés, et se trouve par ailleurs, en bon accord avec les mesures antérieures faites par Koderá⁽¹⁴⁾ à 77°K et 300°K sur des échantillons plus fortement dopés.

Comme l'illustre la figure 3(a), la largeur de la raie est à basse température ($T \lesssim 75^\circ\text{K}$) une fonction fortement décroissante de la température. A haute température ($T \gtrsim 150^\circ\text{K}$), au contraire, la raie s'élargit rapidement quand la température croît. Un minimum est atteint à température intermédiaire ($75^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim 150^\circ\text{K}$) pour tous les échantillons.

On observe que la largeur de raie est une fonction monotone croissante de la concentration en donneurs, excepté à la limite inférieure de la gamme de température ($T \approx 50^\circ\text{K}$). Dans cette région il faut noter que sa valeur est nettement plus grande pour l'échantillon compensé (N° 3b) que pour tous les autres échantillons. A température ordinaire enfin la largeur de raie est quasi-indépendante de la concentration en donneurs.

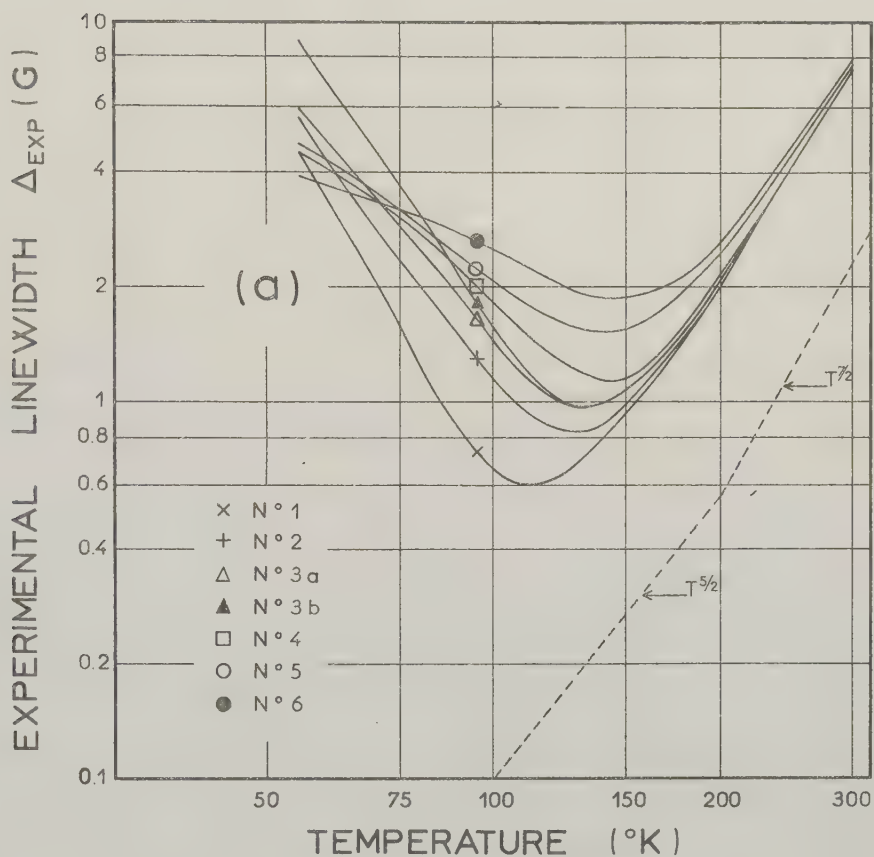


Figure 3(a): Dépendance en température de la largeur de raie observée Δ_{Exp} pour les diverses concentrations en donneurs étudiées. La droite en tireté indique la dépendance en température que l'on attendrait du processus de collision sur les phonons pour un système d'électrons de conduction pur - (voir Chapitre IV). La largeur de raie observée pour l'échantillon le moins dopé (N°1) présente cette dépendance sur une gamme étendue de température.

LA RELAXATION A BASSE TEMPERATURE ($20^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim 75^\circ\text{K}$)

Ce chapitre est consacré à l'étude de la relaxation de l'atome donneur dans la région de température où la population de l'état fondamental est grande. Nous montrerons que la relaxation est due au couplage hyperfin entre l'électron et le noyau du donneur, modulé par le mouvement électronique lié à l'excitation thermique.

Nous étudierons dans un premier paragraphe les caractéristiques générales du spectre de résonance que l'on doit attendre d'un tel mécanisme. Dans les deux paragraphes suivants nous utiliserons les résultats obtenus pour interpréter les modifications du spectre lorsque la température varie. Nous étudierons ces modifications dans le cas où la structure hyperfine est résolue et dans celui où, au contraire, le spectre se réduit à une seule raie.

Modulation de l'interaction hyperfine par le mouvement des spins.

1) L'interaction hyperfine.

Par suite de la symétrie de la fonction d'onde électronique, l'interaction hyperfine existant entre le noyau du donneur et l'électron se réduit au terme de contact :

$$\mathcal{H}_{\text{HF}} = -\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{S} \delta(\vec{r})$$

dans lequel $\vec{I}$ et $\vec{S}$ sont les spins du noyau et de l'électron du

donneur, et γ_n , γ_e leurs rapports gyromagnétiques. La valeur moyenne de $\mathcal{H}_{\text{HF}}$ sur les coordonnées orbitales de l'électron s'écrit :

$$\langle \mathcal{H}_{\text{HF}} \rangle = A \vec{I} \cdot \vec{S}$$

où

$$A = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 |\Psi(0)|^2$$

$\Psi(0)$ étant la valeur de la fonction d'onde électronique sur le noyau.

La valeur de A n'est grande que pour l'état fondamental du donneur. $\Psi(0)$ est en effet strictement nulle pour tous les états excités du donneur n'ayant pas la symétrie du singulet A_1 (c'est le cas pour le doublet et le triplet $1s$). Seuls les états ns (A_1) possèdent cette symétrie. La théorie de la masse effective étant bien vérifiée pour tous les états excités, on sait que la probabilité de présence au site du noyau, pour les états ns (A_1) du donneur comme pour les états ns de l'atome d'hydrogène, varie en $1/n^3$ en fonction du nombre quantique principal n . Pour l'état fondamental, par ailleurs,

$\Psi(0)$ est environ 10 fois supérieure à la valeur que l'on calcule dans l'approximation de la masse effective. La probabilité de présence de l'électron au site du noyau est donc très inférieure dans les états excités du donneur à ce qu'elle est dans l'état fondamental. Il en est de même pour les états de la bande de conduction.⁽¹⁾ On peut donc légitimement supposer pour simplifier que l'interaction hyperfine est nulle dans tous les états orbitaux de l'électron sauf dans l'état fondamental.

2) Modulation de l'interaction hyperfine.

A très basse température, l'excitation thermique est négligeable. L'électron du phosphore est alors piégé dans l'état fondamental et la structure hyperfine observée correspond à un couplage hyperfin statique $A \approx 120$ MHz.

Lorsque la température s'élève, le couplage A devient une fonction aléatoire du temps dont la modulation est assurée par l'excitation thermique de l'électron vers les états liés du phosphore ou vers les états de la bande de conduction. Parmi les transitions se faisant vers les états liés du phosphore, nous ne retiendrons que celle qui concerne le premier niveau excité et nous appellerons ω_{01} sa probabilité par unité de temps*. De façon semblable nous désignerons par ω_{oc} la probabilité par unité de temps de l'excitation vers la bande de conduction.

Un deuxième type possible de modulation de l'interaction hyperfine est l'échange de spin entre l'électron donneur dans l'état fondamental et un électron de conduction. Pour l'électron donneur la fréquence ω_{ex} d'un tel événement est donné par

$$\omega_{ex} = \frac{1}{4} \sigma_{ex} \langle v \rangle n_c$$

* On peut montrer que dans les transitions induites par le réseau entre l'état fondamental et les divers états liés du donneur, l'ordre de grandeur de l'élément de matrice du couplage électron-phonon mis en jeu est peu dépendant de l'état final considéré. Par ailleurs, l'excitation vers les états faiblement liés du phosphore implique l'absorption de phonons de grande énergie. Aux températures considérées, ces phonons ne sont pas présents et seule l'excitation vers le niveau (1) peut avoir une probabilité notable.

où σ_{ex} est la section efficace de collision avec échange de spin ; n_c la densité des électrons de conduction et $\langle v \rangle$ leur vitesse moyenne. Le facteur 1/4 vient de ce que seules les collisions dans l'état singulet se font avec retournement du spin sur le donneur.

Compte-tenu des deux processus évoqués, le temps de corrélation τ_0 de l'interaction hyperfine peut s'écrire :

$$\tau_0 = (\omega_{ol} + \omega_{oc} + \omega_{ex})^{-1} \quad \text{III.1}$$

Chacun des termes du second membre de cette égalité caractérise la fréquence d'un événement dans lequel le spin électronique cesse de "voir" le champ hyperfin du noyau : excitation thermique vers le niveau (1), vers la bande de conduction et échange de spin avec un électron de conduction.

Les théories existantes^(15,16) sur la destruction des structures en multiplet par le mouvement des spins prévoient alors que les caractéristiques du spectre de résonance seront déterminées par la valeur du temps de corrélation τ_0 . Le calcul détaillé de la fonction d'absorption que nous présentons en appendice donne en effet les résultats suivants :

- Dans le cas des mouvements lents, que l'on caractérisera par $A \tau_0 > 1$ (temps de corrélation long devant l'inverse de l'interaction hyperfine), la structure hyperfine demeure résolue. Le mouvement des spins cependant, produit un élargissement des raies de structure hyperfine égal à $(1/2 \gamma_e \tau_0)$.

- Dans le cas des mouvements rapides ($A \tau_0 < 1$), la structure hyperfine disparaît et seule une raie centrale est observée. Sa

largeur est $(1/\gamma_e T_2) = (\overline{A^2} \tau_c / 4 \gamma_e)$ où T_2 désigne le temps de relaxation transverse due à la modulation rapide de l'interaction hyperfine et $\overline{A^2}$ représente la valeur moyenne dans le temps du carré de cette interaction.

Les deux paragraphes suivants sont consacrés à la discussion détaillée du comportement de la résonance dans chacun de ces deux cas.

Mouvement lent des spins. Structure hyperfine résolue ($20^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim 40^\circ\text{K}$).

Les caractéristiques du spectre hyperfin à très basse température (largeur et séparation des raies) demeurent inchangées jusqu'à des températures de l'ordre de 30°K . Dans cette région pratiquement tous les électrons sont encore piégés dans l'état fondamental des donneurs [Voir Fig. 2(a)]. Le mouvement des spins cependant devient assez rapide pour affecter le spectre de résonance : on observe alors un déplacement et un élargissement des raies de structure hyperfine. Le premier de ces effets a été étudié expérimentalement par d'autres auteurs.⁽¹⁷⁾ L'effet d'élargissement est beaucoup plus frappant et l'étude de sa dépendance en température nous a fourni une détermination directe et précise de l'un des paramètres caractéristiques du mouvement.

On montre en appendice que la largeur ΔH des raies de structure hyperfine en présence de mouvement des spins est donnée par l'expression :

$$\Delta H = \frac{1}{2 \gamma_e \tau_c} = \frac{1}{2 \gamma_e} (\omega_{ol} + \omega_{oc} + \omega_{ex}) \quad \text{III.2}$$

Aux températures considérées ($T \approx 30^\circ\text{K}$) l'ionisation des donneurs est très faible et partant, la densité des électrons de conduction, négligeable. Compte-tenu des valeurs de la section efficace d'échange de spin données dans la littérature, ⁽¹⁸⁾ on peut montrer que ω_{ex} est à $T \approx 30^\circ\text{K}$ très inférieure à la largeur inhomogène des raies (exprimée en unité de fréquence). C'est donc au processus d'excitation thermique seul que doit être attribué l'élargissement observé.

L'excitation thermique vers la bande de conduction nécessite l'absorption de phonons de grande énergie dont le nombre est très faible aux températures considérées (E_0/k est de l'ordre de 500°K). Nous admettons donc - et cela est bien justifié à postériori - que la probabilité de cette transition est négligeable. Dans cette hypothèse c'est l'excitation thermique vers le niveau (1) qui détermine l'élargissement des raies. De l'équation III.2, il résulte alors que cet élargissement est proportionnel à la probabilité ω_{01} et par suite au nombre de phonons d'énergie égale à la séparation "orbite-vallée" Δ . La largeur de raie doit donc présenter la même dépendance en température que le facteur de Boltzmann $e^{-\Delta/kT}$. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement comme l'illustre la figure 4.

Nous retrouvons ainsi la valeur connue ^(7,8,9) pour la séparation "orbite-vallée" Δ et nous déterminons directement la probabilité de l'excitation thermique du niveau fondamental vers le premier niveau excité. La règle de balance détaillée permet d'ailleurs de calculer la probabilité de la transition inverse, ω_{10} , par la relation :

$$\omega_{01} = 5 e^{-\Delta/kT} \omega_{10} \quad \text{III.3}$$

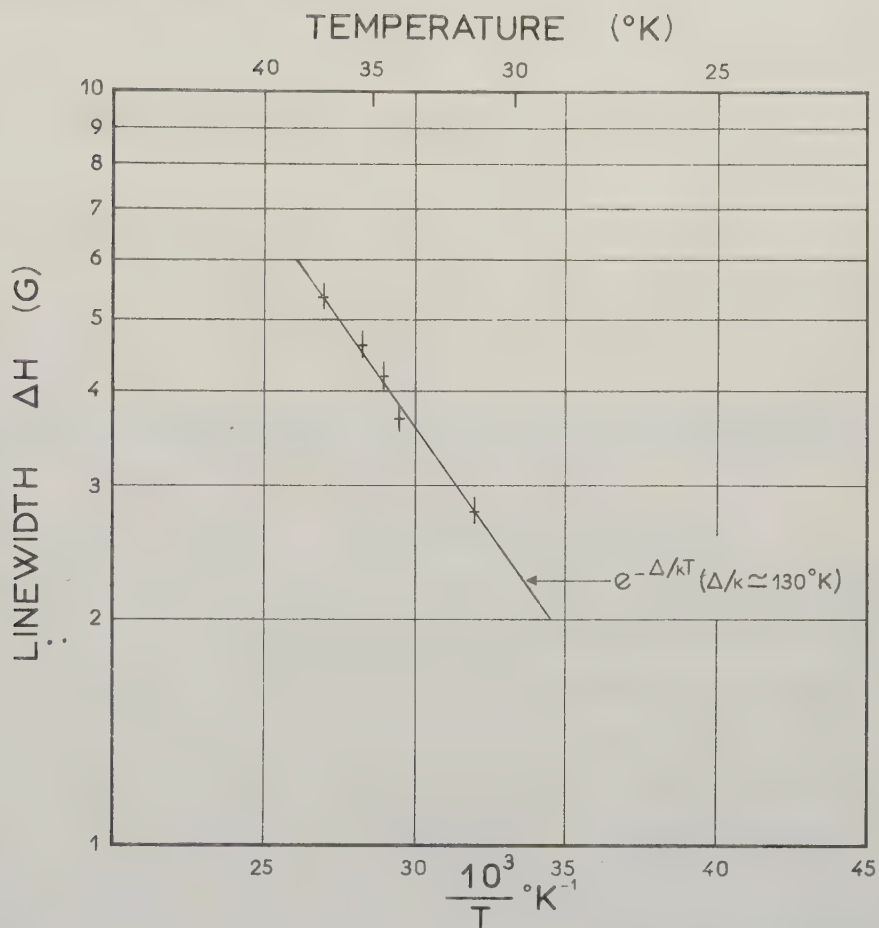


Figure 4 : Dépendance en température de la largeur, ΔH , des raies de structure hyperfine. Dans la région de température où ΔH est nettement supérieure à la largeur inhomogène des raies (1,4 G), une variation en $e^{-\Delta/kT}$ est observée (Δ est la séparation "orbite-vallée").

ω_{10} ainsi définie est la valeur moyenne pour les 5 états du niveau (1) de la probabilité de desexcitation de l'électron vers le niveau fondamental (0) avec émission spontanée de phonons. On trouve de cette façon

$$\omega_{10} = 12,5 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$$

valeur en bon accord avec une estimation théorique faite antérieurement par d'autres auteurs. ⁽¹⁹⁾

ouvement rapide des spins. Structure hyperfine non résolue ($50^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim 75^\circ\text{K}$).

Lorsque la température s'élève, la fréquence d'excitation ω_{01} croît rapidement et la structure hyperfine disparaît lorsque cette fréquence et l'interaction hyperfine deviennent de grandeur comparable. On calcule et on observe que cette disparition se produit pour $T \approx 45^\circ\text{K}$. A température légèrement plus élevée, une raie unique apparaît dont le comportement est encore essentiellement déterminé par la modulation de l'interaction hyperfine lorsque la température varie dans la région étudiée ($T \lesssim 75^\circ\text{K}$).

Dans cette région l'ionisation de l'atome donneur n'est plus négligeable et le processus de modulation du champ hyperfin par échange de spin entre électron donneur et électron de conduction peut devenir important. Si l'on suppose à nouveau que l'excitation thermique de l'état fondamental vers la bande de conduction est très peu probable, le temps de corrélation τ_0 de l'interaction hyperfine est maintenant $\tau_0 = (\omega_{01} + \omega_{\text{ex}})^{-1}$.

De la relation A III.2 de l'appendice, il résulte alors que la largeur de la raie doit avoir la valeur

$$\Delta_{\text{HF}} = \frac{n_0}{(N_D - N_A)} \frac{A^2}{4 \gamma_e} (\omega_{01} + \omega_{\text{ex}})^{-1} \quad \text{III.4}$$

Les résultats obtenus au paragraphe précédent et la valeur que l'on tire de la littérature pour la section efficace d'échange de spin permettent de calculer expressément le temps de corrélation $(\omega_{01} + \omega_{\text{ex}})^{-1}$. La présence du terme d'échange de spin, ω_{ex} , entraîne qu'à température donnée ce temps est une fonction décroissante de la concentration en donneur. Ceci explique qu'à $T \approx 50^\circ\text{K}$ la largeur de raie observée pour les échantillons les plus dopés, soit significativement plus étroite que pour les autres échantillons [Voir la Figure 3(a)]. De la même façon le comportement différent des échantillons N° 3a et N° 3b reflète la grande différence existant entre leur degré d'ionisation : pour l'échantillon compensé la densité des électrons de conduction est très faible (Fig. 2c) et le mécanisme de modulation de l'interaction hyperfine par échange de spin est très peu efficace.

A concentration donnée, le temps de corrélation $(\omega_{01} + \omega_{\text{ex}})^{-1}$ est une fonction rapidement décroissante de la température. On prévoit donc une décroissance brutale de la largeur de raie lorsque la température croît. Cette variation est illustrée sur la Figure 5 où l'on a porté pour chaque échantillon la largeur de raie en fonction de la température, calculée à partir de la relation III.4.

La largeur expérimentale cependant ne présente pas

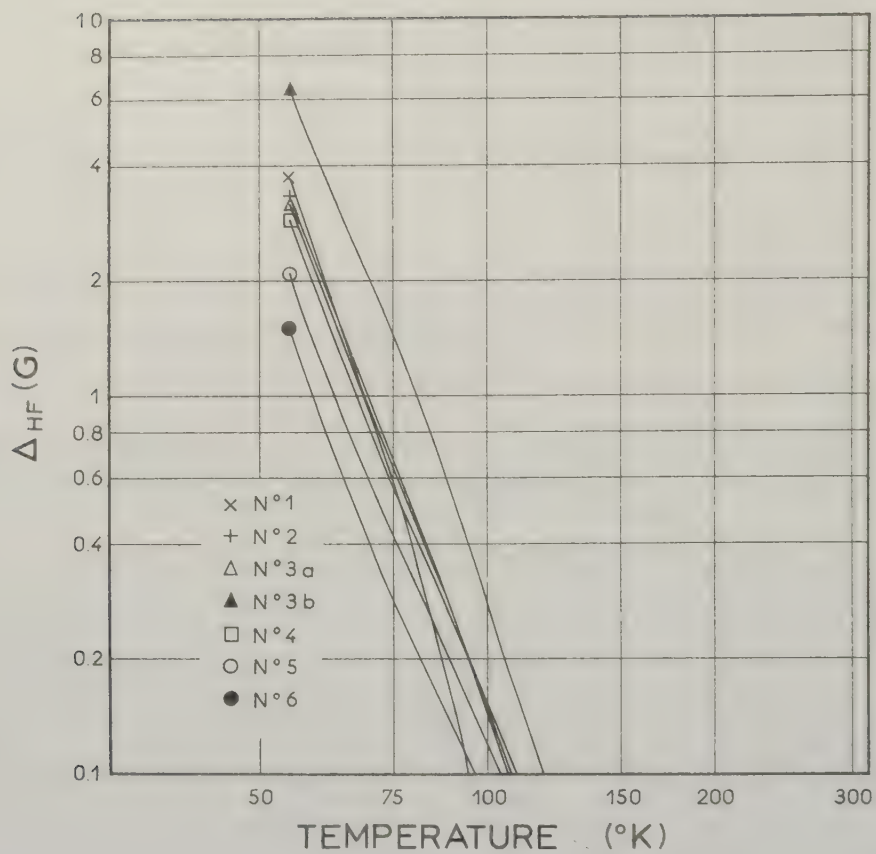


Figure 5 : Dépendance en température de Δ_{HF} , contribution à la largeur de raie du moyennage de l'interaction hyperfine par le mouvement des spins.'

une dépendance en température aussi forte dans la région considérée [Fig. 3(a)]. On montrera dans le Chapitre V que la relaxation électronique est dans la partie intermédiaire de la gamme de température ($75^{\circ}\text{K} \lesssim T \lesssim 150^{\circ}\text{K}$), déterminée par un autre mécanisme que celui que nous venons d'étudier. Ce nouveau mécanisme peut contribuer sensiblement à la relaxation à basse température de sorte que nous pourrions expliquer quantitativement la dépendance en température de la largeur de raie effectivement observée dans cette région.

Appendice

Calcul de la fonction d'absorption en présence de mouvement des spins.

Nous traiterons la modification et la disparition de la structure hyperfine de l'électron de phosphore, comme un cas classique de destruction des structures en multiplet par le mouvement des spins et nous utiliserons la théorie d'Anderson relative à cet effet.⁽¹⁶⁾

Nous ferons l'hypothèse simplificatrice qu'il y a seulement 3 fréquences de résonance possibles pour le système électronique :

- $\omega = \pm\delta$ pour les électrons piégés dans l'état fondamental des donneurs et subissant une interaction hyperfine $A = 2\delta$;
- $\omega = 0$ pour les électrons dans les autres états (nous prenons comme origine des fréquences, la fréquence de résonance en l'absence d'interaction hyperfine).

Par suite du mouvement des spins, la fréquence de résonance ω de l'électron peut sauter de l'une à l'autre de ces valeurs. Nous supposons que ce mouvement peut être décrit statistiquement comme un processus Markovien stationnaire, c'est-à-dire que la probabilité que la fréquence ω prenne la valeur ω_2 à l'instant $t' = t + \Delta t$ sachant qu'elle avait la valeur ω_1 à l'instant t .

- est indépendante des valeurs de ω avant l'instant t
- ne dépend que de la différence $t' - t = \Delta t$.

Cette probabilité est alors donnée par la relation :

$$W(\omega_1 | \omega_2 ; \Delta t) = \delta_{\omega_1, \omega_2} + \Pi(\omega_1, \omega_2) \Delta t \quad \text{A III.1}$$

dans laquelle $\Pi(\omega_1, \omega_2)$ est la probabilité par unité de temps pour que la fréquence de résonance passe de ω_1 à ω_2 et $\delta_{\omega_1, \omega_2}$ est le symbole de Kronecker.

Dans le cas présent $\Pi(\pm\delta, 0) = 1/\tau_0$ où τ_0 est le temps de corrélation de l'interaction hyperfine. Nous poserons $\omega_0 = 1/\tau_0$ et nous appellerons ω_1 la probabilité de saut $\Pi(0, \pm\delta)$ de 0 à $\pm\delta$

En régime stationnaire, il y a entre ω_0 et ω_1 la relation :

$$n_0 \omega_0 = 2(n_1 + n_c) \omega_1 \quad \text{A III.2}$$

qui exprime que le nombre d'électrons résonnant à une fréquence donnée est constant dans le temps. On peut d'ailleurs associer à chaque fréquence de résonance ω_α la probabilité à priori W_α pour que l'électron résonne à cette fréquence. Nous appellerons respectivement p et $(1 - 2p)$ les probabilités à priori des fréquences $\pm\delta$ et 0. Dans le cas présent, $2p$ est égal à $n_0/(N_D - N_A)$, population relative de l'état fondamental et $(1 - 2p)$ à $(n_1 + n_c)/(N_D - N_A)$, population relative de tous les autres états pris globalement.

On peut alors montrer (voir référence⁽¹⁵⁾ page 448) que la fonction d'absorption $I(\omega)$ est donnée par la relation :

$$I(\omega) = - \mathcal{R}_e \vec{W} \overline{A^{-1}} \vec{1} \quad \text{A III.3}$$

dans laquelle $\vec{W}$ est un vecteur de composantes W_α , $\vec{1}$ un vecteur

dont toutes les composantes sont égales à l'unité et $\bar{A}^{-1}$ est la matrice inverse de la matrice

$$\bar{A} = i(\bar{\omega} - \bar{\omega} \bar{E}) + \bar{\Pi} \quad \text{A III.4}$$

$\bar{\omega}$ est une matrice diagonale de valeurs propres ω_α , $\bar{E}$ est la matrice unité et $\bar{\Pi}$ une matrice dont les éléments sont $(\bar{\Pi})_{\alpha\beta} = \Pi(\omega_\alpha, \omega_\beta)$

Dans le cas présent :

$$\bar{\Pi} = \begin{pmatrix} -\omega_0 & \omega_0 & 0 \\ \omega_1 & -2\omega_1 & \omega_1 \\ 0 & \omega_0 & \omega_0 \end{pmatrix}$$

On trouve alors par AIII.3

$$I(\omega) = \frac{2\omega_1 \delta^2 \{ \delta^2 (1-2p) + \omega_0 (\omega_0 + 2\omega_1) \} + \omega^2 \{ 4p \delta^2 (\omega_0 + \omega_1) - 2\omega_1 \delta^2 \}}{\{ 2\omega^2 (\omega_0 + \omega_1) - 2\omega_1 \delta^2 \}^2 + \omega^2 \{ \omega_0 (\omega_0 + 2\omega_1) + \delta^2 - \omega^2 \}^2} \quad \text{A III.}$$

Il résulte de A III.2 que ω_1 est calculable à partir de ω_0 . Si l'on pose $\alpha = (n_1 + n_c)/n_0$, on a les relations $\omega_0 = 2\alpha\omega_1$ et $2p = 1/(1+\alpha)$. Utilisant les coordonnées réduites $\lambda = \omega/\delta$ et $x = \omega_0/\delta$ on peut réécrire A III.5 sous la forme :

$$\delta I(\lambda) = \frac{(\lambda^2 + 1)\alpha^2 + x^2(1+\alpha)^2}{\{ \lambda^2(2\alpha+1) - 1 \}^2 x^2 + \lambda^2 \{ x^2(\alpha+1) + \alpha(1-\lambda^2) \}^2} \cdot \frac{x}{(1+\alpha)} \quad \text{A III.}$$

La forme de la courbe d'absorption ainsi décrite dépend donc du seul paramètre inconnu x . Dans les deux cas extrêmes $x \ll 1$ et $x \gg 1$, elle présente les caractéristiques suivantes :

1) $x \ll 1$ (Mouvement lent)

$I(\lambda)$ est une fonction paire de λ présentant 2 maxima au voisinage de $\lambda = \pm 1$: la structure hyperfine est résolue. Si l'on suppose $x > \alpha$ la raie d'absorption est approximativement décrite, au voisinage de $\lambda = +1$ par exemple, par la fonction

$$\delta I(\lambda) \propto \frac{1}{\{\lambda - (1 - \alpha/2 - x^2/4)\}^2 + x^2/4} \quad \text{A III.7}$$

C'est donc une lorentzienne de largeur $\delta x / 2$ centrée en $\omega = \delta(1 - \alpha/2 - x^2/4)$. Exprimée en unités de champ magnétique la largeur des raies de structure hyperfine est donc

$$\Delta H = \frac{\delta x}{2\gamma_e} = \frac{\delta}{2\gamma_e \tau_0} \quad \text{A III.8}$$

et leur déplacement :

$$D = \frac{\delta}{2\gamma_e} (\alpha + x^2/2) \quad \text{A III.9}$$

2) $x \gg 1$ (Mouvement rapide)

Lorsque la fréquence de saut ω_0 est grande devant δ ($x \gg 1$), $\delta I(\lambda)$ présente un seul maximum à $\lambda = 0$: la structure hyperfine n'est plus résolue. Si l'on suppose que l'ionisation de l'atome donneur est grande ($\alpha > 1$), $\delta I(\lambda)$ a comme expression approchée dans la région du maximum :

$$\delta I(\lambda) \propto \frac{1}{\lambda^2 + 1/x^2 (1 + \alpha)^2} \quad \text{A III.10}$$

Le spectre de résonance se compose donc d'une lorentzienne unique centrée en $\omega = 0$ et de largeur :

$$\delta/x(1 + \alpha) = \frac{n_0}{(N_D - N_A)} \delta^2 \tau_0$$

Exprimée en unité de champ magnétique cette largeur est :

$$\Delta H_{\text{HF}} = \frac{n_{\square}}{(N_{\text{D}} - N_{\text{A}})} \quad \frac{\delta^2_{\tau_{\square}}}{\gamma_{\text{e}}} = \frac{\bar{A}^2_{\tau_{\square}}}{4\gamma_{\text{e}}} \quad \text{A III.11}$$

$\bar{A}^2$ désigne la moyenne dans le temps du carré de l'interaction hyperfine.

LA RELAXATION ELECTRONIQUE A HAUTE TEMPERATURE

$$(150^{\circ}\text{K} \lesssim T \lesssim 300^{\circ}\text{K})$$

A haute température la majorité des électrons sont excités dans la bande de conduction. Ils effectuent alors des collisions sur les phonons et sur les donneurs ionisés. La plupart de ces collisions se font sans retournement de spin et déterminent la mobilité électronique ; d'autres se font avec retournement de spin et contribuent également à la largeur de la raie des électrons de conduction. Ces deux types de collision ayant des probabilités proportionnelles, on prévoit⁽⁶⁾ que ces deux grandeurs (mobilité et largeur de raie) sont reliées simplement. L'objet de ce chapitre est de montrer que cette relation est effectivement vérifiée.

Le premier paragraphe est consacré au rappel des théories relatives à cet effet. Dans les deux paragraphes suivants nous étudierons successivement l'effet sur la largeur de raie des deux processus principaux de limitation de la mobilité : collision de l'électron sur les phonons et sur les donneurs ionisés. Nous montrerons dans le quatrième paragraphe que ces deux processus expliquent effectivement la largeur de raie observée dans la gamme de température considérée.

relaxation spin-réseau et mobilité électronique.

Elliott⁽⁶⁾ et plus récemment Yafet⁽²⁰⁾ ont étudié pour les métaux et les semiconducteurs, la relaxation spin-réseau des électrons de conduction due aux collisions sur les

phonons acoustiques. Pour un semiconducteur dont le minimum de la bande de conduction n'est pas au centre de la zone de Brillouin, tel que le silicium, Yafet montre que la vitesse de relaxation longitudinale $1/T_1$ est donnée par une expression de la forme

$$\frac{1}{T_1} \propto T^{5/2} (\delta g)^2 \quad \text{IV.1}$$

dans laquelle δg est la différence entre le facteur g observé et celui de l'électron libre. Le processus mis en jeu (diffusion intravallée de l'électron par des phonons acoustiques de grande longueur d'onde) contribue également à la relaxation de la quantité de mouvement de l'électron et l'on montre⁽²¹⁾ que la mobilité de réseau correspondante μ_L doit dépendre de la température comme $T^{-3/2}$. Admettant que dans un tel mécanisme le temps de corrélation de l'interaction responsable de la relaxation est suffisamment court pour que l'on puisse supposer égaux les temps de relaxation longitudinal et transverse, on peut réécrire la formule IV.1 sous la forme :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \propto T \mu_L^{-1} (\delta g)^2 \quad \text{IV.2}$$

C'est précisément ce type de relation entre vitesse de relaxation de spin et mobilité que prévoit la théorie d'Elliott.⁽⁶⁾ L'argument de base de cette théorie est le suivant : les électrons de conduction subissent une interaction spin-orbite et sont donc décrits par des mélanges d'états de spin opposés de la forme

$$|k +> = \{ a_k | +> + b_k | -> \} e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$$

où $|+\rangle$ et $|-\rangle$ désignent les deux états de spin de composantes $\pm 1/2$ suivant la direction de référence choisie et a_k, b_k , deux fonctions purement orbitales ayant la symétrie du réseau. On peut montrer (6) que $\left| \frac{b_k}{a_k} \right|$ est du même ordre de grandeur que le rapport $\left| \frac{\Lambda}{E} \right|$ où E est la distance en énergie de la bande de conduction à la bande la plus proche qui lui est couplée par l'interaction spin-orbite et Λ , l'intensité de cette interaction. $\left| \frac{\Lambda}{E} \right|$ est par ailleurs du même ordre que l'écart (δg) du facteur g de l'électron de conduction à celui de l'électron libre.

On sait que cet écart est très faible dans le cas du silicium (de l'ordre de 10^{-3}). L'état $|k+\rangle$ décrit donc un électron de vecteur d'onde $\vec{k}$ dont le spin a une composante voisine de $1/2$ sur l'axe de référence choisi. L'état $|k-\rangle$, (transformé par conjugaison de $|k+\rangle$), correspond au même vecteur $\vec{k}$ et à l'orientation du spin opposée. $|k+\rangle$ et $|k-\rangle$ étant des mélanges de fonctions propres du spin, la diffusion de l'électron d'un état de vecteur $\vec{k}'$ ($|k'+\rangle$ ou $|k'-\rangle$) vers un état de vecteur $\vec{k}$ ($|k+\rangle$ ou $|k-\rangle$) pourra se faire avec ou sans renversement de spin, même si le potentiel diffuseur est indépendant du spin. Dans le second cas la diffusion contribuera seulement à limiter la mobilité. Dans le premier elle entraînera également une relaxation de l'aimantation. Le rapport des probabilités de ces deux éventualités doit être proportionnel au coefficient de mélange des deux états de spin : $\left| \frac{b_k}{a_k} \right|^2 \sim (\delta g)^2$.

D'une manière générale on s'attend à ce qu'il existe entre la vitesse de relaxation de spin et la mobilité une relation du type IV.2, quels que soient les processus de diffusion

invoqués. Nous examinerons successivement l'effet des deux principaux processus de limitation de la mobilité :

- la diffusion de l'électron de conduction par les phonons
- la diffusion par les donneurs ionisés.

relaxation de spin et mobilité de réseau.

La théorie prévoit⁽²²⁾ que la diffusion intravallée de l'électron de conduction par les phonons acoustiques conduit pour la mobilité de réseau μ_L à une dépendance de la température en $T^{-3/2}$. On sait cependant que pour le silicium cette dépendance n'est observée qu'à température relativement basse ($T < 150^\circ\text{K}$)*. A température plus élevée au contraire la variation expérimentale de la mobilité est approximativement décrite par une loi en $T^{-5/2}$. Comme le note Herring⁽²⁵⁾ ce changement de dépendance en température s'interprète bien si l'on remarque que pour $T > 150^\circ\text{K}$, la diffusion de l'électron peut se faire par processus Umklapp intervallée (l'énergie des phonons mis en jeu dans ce processus est, exprimée en degrés, de 150°K environ).

Il résulte de la théorie de Elliott que pour $T \gtrsim 150^\circ\text{K}$,

* Dans des échantillons assez purs, la mobilité observée est la mobilité de réseau μ_L . Les mesures faites sur de tels échantillons par D. Long et J. Myers⁽²³⁾ dans l'intervalle de température : $30^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim 100^\circ\text{K}$ et par J. Morin et J.P. Maita⁽²⁴⁾ dans l'intervalle $150^\circ\text{K} \lesssim T \lesssim 300^\circ\text{K}$ montrent que μ_L présente une dépendance en température proche de $T^{-3/2}$ et $T^{-5/2}$ dans ces deux régions respectivement.

la dépendance en température de la vitesse de relaxation de spin doit s'écarter de la loi en $T^{5/2}$ prévue pour les processus normaux. Désignant par $1/T_2$ et $1/T_2^0$ les valeurs de la vitesse de relaxation transverse à la température T et à la température T^0 respectivement, nous réécrivons la relation IV.2 sous la forme

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^0} \cdot \frac{T}{T^0} \cdot \frac{\mu_L(T^0)}{\mu_L(T)} \quad \text{IV.3}$$

où $\mu_L(T)$ désigne maintenant la mobilité de réseau effectivement observée à la température T .

Relaxation de spin et mobilité limitée par les impuretés ionisées.

La diffusion des électrons de conduction par les donneurs ionisés est, à côté du processus intrinsèque de collision sur les phonons, le second mécanisme important de limitation de la mobilité électronique. Les mesures de Long et Myers⁽²³⁾ montrent qu'aux concentrations envisagées, la grandeur et la dépendance en température et concentration de la mobilité associée à ce mécanisme, μ_I , est bien prévue par la théorie de Brooks.⁽²⁶⁾ A nombre d'impuretés ionisées donné, μ_I est d'autant plus faible que la température est plus basse, au contraire de la mobilité de réseau μ_L .

A température assez basse et à concentration en donneurs suffisamment élevée, la diffusion des électrons par les donneurs ionisés est donc le mécanisme dominant de limitation de la mobilité. On prévoit que de la même façon, il puisse affecter la vitesse de la relaxation de spin. Selon Elliott en effet, il existe entre sa contribution à la mobilité, μ_I , et

la contribution à la vitesse de relaxation transverse, $1/T_2$, une relation du type IV.2 dans laquelle μ_I est substituée à μ_L :

$$\frac{1}{T_2} \propto T \mu_I^{-1} (\delta g)^2 \quad \text{IV.4}$$

Les expériences de résonance électronique faites par Kodera⁽¹⁴⁾ à température ordinaire sur des échantillons fortement dopés en phosphore révèlent effectivement une dépendance linéaire de la largeur de raie $\left(\frac{1}{\gamma_e T_2} \right)$ en fonction de μ_I^{-1} . On en déduit le coefficient de proportionnalité entre les deux membres de la relation IV.4. La mobilité μ_I étant calculable par la formule de Brooks,⁽²⁶⁾ on peut donc estimer à toute température et concentration la contribution à la largeur de raie de la diffusion des électrons de conduction par les impuretés ionisées. Le calcul fait en appendice montre que cette contribution est faible même pour les plus fortement dopés de nos échantillons.

La largeur de raie à haute température.

A haute température, la contribution dominante à la largeur de raie provient donc du processus intrinsèque de collision sur les phonons. Nous désignerons par ΔH_{PH} la largeur de raie résultant de ce mécanisme pour un gaz d'électrons de conduction pur à température ordinaire et par Δ_{PH} sa contribution à la largeur de raie pour un système d'atomes donneurs partiellement ionisés à la température T . Nous pouvons alors

relier ces deux quantités par l'égalité :

$$\Delta_{PH} = \frac{n_c}{(N_D - N_A)} \cdot \Delta H_{PH} \cdot \frac{T}{T^0} \cdot \frac{\mu_L(T^0)}{\mu_L(T)} \quad \text{IV.5}$$

La proportion d'électrons donneurs dans la bande de conduction, $n_c / (N_D - N_A)$, a été calculée dans le chapitre I. Des résultats expérimentaux déjà cités (23, 24) on tire la dépendance en température de la mobilité de réseau μ_L . Nous supposons ΔH_{PH} égal à la largeur de raie observée à température ordinaire pour le plus pur de nos échantillons (N°1). Pour celui-ci en effet le mécanisme de diffusion sur les impuretés ionisées est très peu efficace (voir en appendice). On peut d'ailleurs se convaincre aisément que tout mécanisme de relaxation lié à la présence des donneurs aurait de même une contribution négligeable*. Les deux concentrations extrêmes étudiées diffèrent en effet par deux ordres de grandeur. La largeur de raie

*

On pourrait invoquer par exemple la diffusion avec renversement de spin des électrons de conduction par les phosphores ionisés, le renversement de spin de l'électron étant induit par le couplage spin-orbite qu'il subit au voisinage de l'ion. Asik⁽²⁷⁾ a mis en évidence l'efficacité d'un mécanisme de ce type pour la relaxation d'électrons de conduction de métaux alcalins (Na, Li, etc...) en présence d'impuretés lourdes dissoutes (Au, Hg, Pb, etc...). Dans le cas du phosphore dissous dans le silicium, éléments de numéros atomiques voisins, il y a peu de différence entre les couplages spin-orbite subis par l'électron de conduction au voisinage de ces deux atomes. Le mécanisme envisagé doit donc être inopérant, comme l'a d'ailleurs montré Elliott.⁽⁶⁾

observée pour l'échantillon le plus dopé n'est cependant que de 10 % supérieure à la largeur de raie correspondant à l'échantillon le moins dopé. Si l'on attribue cette différence à un mécanisme lié à la présence des donneurs et si l'on admet que sa contribution doit être une fonction croissante de la concentration, il est clair que cette contribution doit être très inférieure à 10 % pour l'échantillon le plus pur.

La figure 6 indique les variations rapides de Δ_{PH} en fonction de la température, calculée à partir de la relation IV.5. La comparaison des figures 3(a) et 6 montre qu'à haute température, la diffusion des électrons de conduction par les phonons est le processus dominant pour la relaxation, spécialement aux basses concentrations en donneurs. Pour l'échantillon le plus faiblement dopé en particulier, l'ionisation est quasi-totale dès que la température atteint 100°K et la largeur de raie présente bien la dépendance en puissance de T que prévoit la relation IV.5 par un gaz d'électrons de conduction.

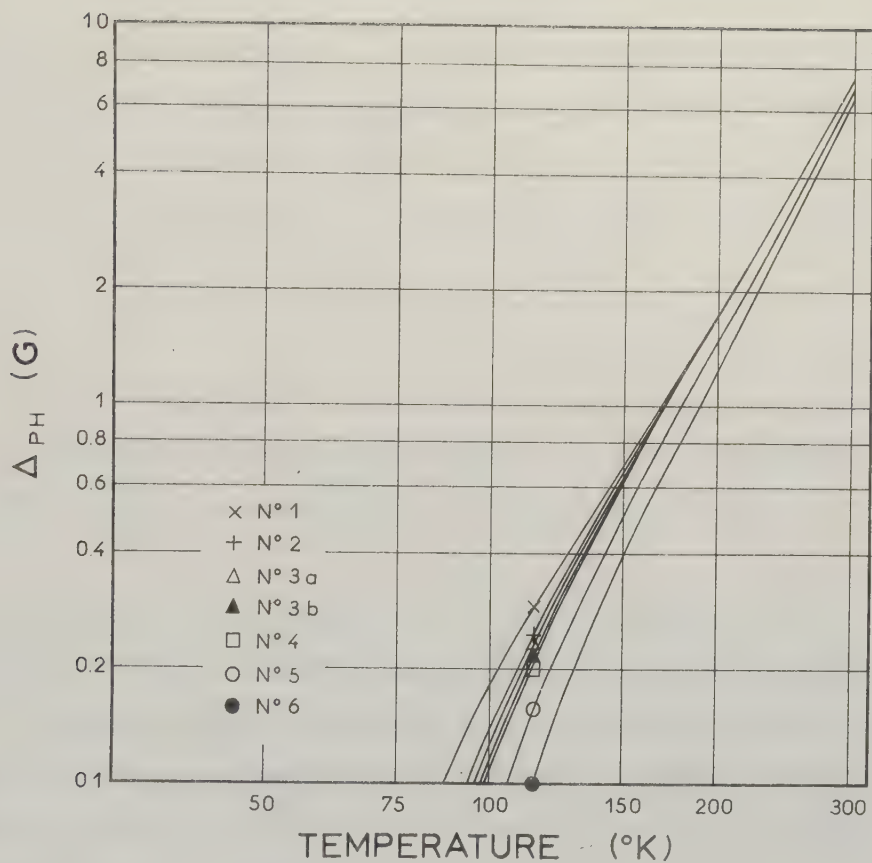


Figure 6 . Dépendance en température de Δ_{PH} , contribution à la largeur de raie de la diffusion des électrons de conduction par les phonons.

La théorie d'Elliott⁽⁶⁾ prévoit que la mobilité électronique limitée par la diffusion sur les impuretés ionisées, μ_I , et la vitesse de relaxation de spin résultant du même mécanisme sont reliées par la formule :

$$\frac{1}{T_2} = \lambda T \mu_I^{-1} \quad \text{A IV.1}$$

dans laquelle λ est une constante indépendante de la température et de la concentration en donneurs.

Le problème de la diffusion de l'électron de conduction par les impuretés ionisées a été traité par Brooks⁽²⁶⁾ et Herring dans le cadre de l'approximation de Born. La conduction d'applicabilité de cette approximation s'exprime par l'inégalité $|\vec{k}|a \gg 1$ où $\vec{k}$ désigne le vecteur d'onde de l'électron (mesuré à partir du centre de la vallée concernée) et a la portée effective du potentiel diffuseur. Nous admettrons avec Brooks que cette portée est la demi-distance moyenne entre les donneurs ionisés. On peut s'assurer que dans la situation physique envisagée (concentration en donneurs faible, température élevée), la condition de Born est bien vérifiée pour un électron ayant l'énergie thermique $k_B T$. Il résulte de la théorie de Brooks que l'on peut exprimer la mobilité μ_I sous la forme :

$$\mu_I = \frac{\eta T^{3/2}}{N_I \left[\left(\text{Log} \frac{\zeta T^2}{n'} \right) - 1 \right]} \quad \text{A IV.2}$$

où η et ζ sont les constantes suivantes :

$$\eta = \frac{2^{7/2} k_B^{3/2} \kappa^2}{\pi^{3/2} e^3 m^{*1/2}} \quad \text{A IV.3}$$

$$\zeta = \frac{24 \pi m^* \kappa k_B^2}{e^2 \hbar^2} \quad \text{A IV.4}$$

N_I est la concentration en impuretés ionisées ; n' est relié à la densité des électrons de conduction n_c et aux densités en donneur et accepteur N_D , N_A par l'égalité :

$$n' = n_c + (n_c + N_A) \{1 - (n_c + N_A)/N_D\} \quad \text{A IV.5}$$

D'après la relation A IV.2, la mobilité μ_I est une fonction décroissante du nombre d'impuretés ionisées et par suite de la concentration en donneurs N_D . Aux faibles concentrations en donneurs, ce seront donc les collisions de l'électron de conduction sur les phonons qui détermineront la mobilité et la largeur de raie électronique. Aux fortes concentrations, au contraire, le mécanisme de diffusion par les impuretés devient prédominant pour la mobilité et produit par ailleurs un élargissement de la raie lorsque la concentration en donneurs est suffisamment élevée. Les expériences faites par Kodera⁽¹⁴⁾ sur des échantillons fortement dopés ($N_D > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) montrent en effet qu'à température ordinaire, la largeur de raie est une fonction linéaire de l'inverse de la mobilité μ_I . De leurs résultats on tire la valeur suivante du coefficient λ de la relation A IV.1

$$\lambda \sim 7,9 \times 10^8 \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^2/\text{V sec degré K} \quad \text{A IV.6}$$

La contribution Δ_I de la diffusion sur les impuretés ionisées à la largeur de raie du système électronique global (électrons piégés et électrons de conduction) est alors calculable en fonction de la température et des concentrations en donneurs et accepteurs N_D, N_A par la relation :

$$\Delta_I = \frac{n_c}{(N_D - N_A)} \frac{\lambda T \mu_I^{-1}}{\gamma_e} \quad \text{A IV.7}$$

où $n_c/(N_D - N_A)$ est la proportion d'électrons dans la bande de conduction. Le tableau suivant indique pour chacun des échantillons la valeur de Δ_I (en Gauss) calculée aux trois températures : 100°K, 200°K, 300°K.

Echantil- lons Température	N°1	N°2	N°3a	N°3b	N°4	N°5	N°6
T = 100°K	0,03	0,07	0,08	0,11	0,09	0,12	0,12
200°K	0,03	0,12	0,13	0,15	0,20	0,49	0,84
300°K	0,02	0,10	0,14	0,14	0,21	0,57	1,35

On voit qu'aux dopages les plus faibles, la contribution Δ_I à la largeur de raie est tout-à-fait négligeable. Aux dopages les plus élevés elle reste une fraction faible de la largeur observée.

CHAPITRE V

LA RELAXATION A TEMPERATURE INTERMEDIAIRE

($75^{\circ}\text{K} \lesssim T \lesssim 150^{\circ}\text{K}$).

Il ressort des deux chapitres précédents que les mécanismes de relaxation prépondérants sont :

- à basse température, le moyennage par le mouvement de l'interaction hyperfine de l'électron donneur dans l'état fondamental.

- à haute température, les collisions avec renversement de spin des électrons de conduction sur les phonons.

Les vitesses de relaxation correspondantes sont fonction décroissante de la température pour le premier de ces mécanismes et croissante pour le second. On prévoit donc que la largeur de raie présentera un minimum à température intermédiaire et c'est bien ce que montre l'expérience. Celle-ci cependant contredit nos prédictions sur la valeur de la largeur de raie à température intermédiaire. La valeur mesurée est en effet notablement plus grande que celle que l'on calcule à partir des équations III.4 et IV.5, et le minimum observé est une fonction croissante de la concentration en donneurs, contrairement à ce que l'on attendrait.

De façon schématique, les deux régions de température étudiées jusqu'à présent (basse température et haute température) correspondent, l'une au peuplement préférentiel de l'état fondamental du phosphore, l'autre à celui de la bande de conduction. A température intermédiaire en revanche, l'occupation du premier niveau excité est grande, comme on l'a noté

au Chapitre I. On peut donc s'attendre à ce qu'une interaction magnétique agissant sur le spin de l'électron dans ce niveau, affecte sensiblement la relaxation électronique à ces températures.

On montrera précisément dans ce chapitre que la largeur de raie observée dans cette région est due à la modulation par le mouvement thermique, de l'interaction spin-orbite que subit l'électron dans le niveau triplet $1s(T_2)$.

interaction spin-orbite dans l'état triplet $1s(T_2)$.

L'électron donneur est soumis dans le niveau $1s(T_2)$ à l'interaction spin-orbite que produit le potentiel de l'impureté. Dans le cas où l'atome donneur est le bismuth ou l'antimoine, cette interaction est assez intense pour qu'elle ait pu être déterminée par des méthodes optiques. Ainsi Zeiger et al.⁽²⁸⁾ ont observé que le spectre d'absorption du silicium dopé au bismuth présentait une structure en doublet pour les transitions dipolaires électriques $1s(A_1) \rightarrow 1s(T_2)$. Cette structure est due à la décomposition partielle du niveau triplet par l'interaction spin-orbite et la séparation des raies du doublet donne directement la valeur de cette interaction (10^{-3}eV). Dans le cas de l'antimoine, Aggarwal et Ramdas⁽⁹⁾ ont trouvé une valeur voisine de $0,3 \times 10^{-3}\text{eV}$ pour l'interaction spin-orbite dans le triplet $1s(T_2)$ en mesurant de façon semblable la séparation des raies du doublet d'absorption correspondant aux transitions $1s(T_2) \rightarrow 2p^\pm$.

La grandeur de l'interaction spin-orbite est principalement déterminée, pour l'atome donneur comme pour l'atome

libre, par les variations du potentiel que subit l'électron au voisinage du noyau. Il en résulte qu'elle doit être dans l'un et l'autre cas une fonction rapidement croissante du numéro atomique du donneur considéré. Pour l'arsenic et le phosphore, atomes relativement légers, elle devient inférieure à la largeur naturelle des raies et ne peut donc plus être mesurée par les méthodes mentionnées précédemment. L'étude de la relaxation à basse température montre cependant qu'elle n'est pas négligeable. Castner⁽²⁹⁾ en effet a remarqué que l'interaction spin-orbite dans le niveau $1s(T_2)$ devait donner lieu pour le donneur à un mécanisme de relaxation de type Orbach. La dépendance en température que présente la vitesse de relaxation longitudinale aux températures supérieures à 4,2°K ($1/T_1 \propto e^{-\Delta/kT}$) confirme bien l'efficacité d'un tel mécanisme.

La figure 7 donne le schéma de décomposition du niveau $1s(T_2)$ compte-tenu à la fois de l'interaction spin-orbite et de l'interaction Zeeman. Le champ magnétique directeur $\vec{H}_0$ est supposé dirigé suivant l'un des axes $\langle 100 \rangle$ du cristal et l'on fait également l'hypothèse que l'interaction spin-orbite est très inférieure à l'interaction Zeeman. On montre en appendice que le schéma des niveaux du triplet $1s(T_2)$ reste identique à celui que présente la figure 7, dans le cas général où la direction de $\vec{H}_0$ est quelconque. Conformément aux notations de Castner, T_x , T_y , T_z désignent dans cette figure les fonctions propres $1s$ du Hamiltonien de masse effective qui se transforment comme x , y , z et forment donc une base pour la représentation T_2 du groupe tétraédral. On appelle H la grandeur de l'interaction Zeeman et Λ_{so} celle du couplage

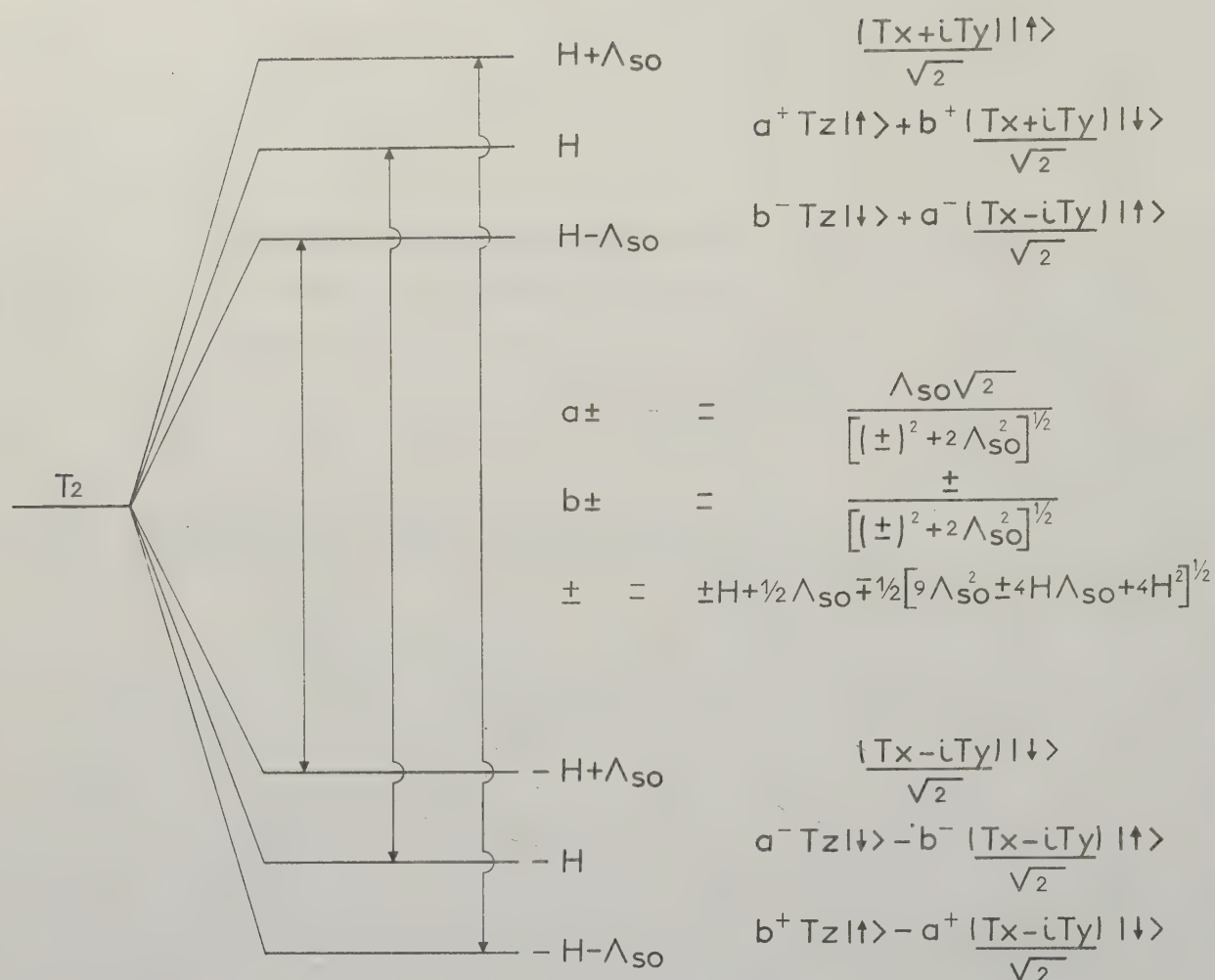


Figure 7 : Diagramme des niveaux d'énergie et fonctions d'onde propres obtenus pour le niveau $1s(T_2)$ lorsque l'on tient compte de l'énergie Zeeman H et de l'interaction spin-orbite Λ_{so} . On a fait l'hypothèse que Λ_{so} est très inférieure à H et les énergies sont données au premier ordre en Λ_{so} .

spin-orbite $\lambda_{\text{imp}} \vec{L} \cdot \vec{S}$ ($\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont le moment orbital et le spin de l'électron). Λ_{so} a pour valeur $\Lambda_{\text{so}} = \frac{1}{2} \langle T_x | \lambda_{\text{imp}} L_z | T_y \rangle$
 $= \frac{1}{2} \langle T_y | \lambda_{\text{imp}} L_x | T_z \rangle = \frac{1}{2} \langle T_z | \lambda_{\text{imp}} L_y | T_x \rangle$. a^+ , a^- sont des coefficients de l'ordre de l'unité et b^+ , b^- de l'ordre de Λ_{so}/H .

En l'absence de mouvement, l'électron subirait dans le niveau $1s(T_2)$ une interaction spin-orbite statique et le spectre de résonance Zeeman se composerait alors de 3 raies, comme l'indique la figure 7. Par suite du mouvement thermique de l'électron cependant, l'interaction spin-orbite est modulée dans le temps et l'on n'observe qu'une seule raie. Nous nous proposons de montrer que cette modulation donne lieu à un processus de relaxation particulièrement efficace à température intermédiaire.

Contribution à la relaxation transverse de la modulation de l'interaction spin-orbite.

La vitesse de relaxation transverse $1/T_2$ qui résulte de ce mécanisme, est égale au produit de la moyenne dans le temps du carré de l'interaction spin-orbite, $\overline{\Lambda_{\text{so}}^2}$, par le temps de corrélation τ_c qui caractérise ses fluctuations:

$$\frac{1}{T_2} = \overline{\Lambda_{\text{so}}^2} \tau_c \quad \text{V.1}$$

Dans le cas présent $\overline{\Lambda_{\text{so}}^2}$ est donné par l'égalité

$$\overline{\Lambda_{\text{so}}^2} = \frac{4}{10} \frac{n_1}{(N_D - N_A)} \Lambda_{\text{so}}^2 \quad \text{V.2}$$

dans laquelle le facteur $\frac{4}{10} \frac{n_1}{(N_D - N_A)}$ représente l'occupation relative des quatre états du niveau intermédiaire (1), affectés par l'interaction spin-orbite*. La valeur du temps de corrélation τ_c est déterminée par la probabilité des transitions induites par les vibrations du réseau entre le niveau $1s(T_2)$ et les autres niveaux liés du donneur d'une part, entre ce niveau et la bande de conduction d'autre part. Nous ne considérerons parmi ces transitions que celles qu'accompagnent l'émission ou l'absorption d'un seul phonon.

Notons que seuls les processus Umklapp intervallée permettent l'excitation de l'électron du triplet (T_2) vers le doublet (E). L'énergie du phonon mis en jeu dans de tels processus étant très supérieure à la séparation entre ces niveaux, la probabilité de cette transition est certainement très faible. La même remarque est valable pour les transitions entre les états du triplet.

L'excitation de l'électron peut se faire vers les niveaux faiblement liés du donneur ($2s$, $2p_{\pm}$, etc...) comme vers les états de la bande de conduction. Les énergies du phonon absorbé et les éléments de matrice du Hamiltonien électron-phonon mis en jeu dans ces transitions sont comparables dans l'un et l'autre cas. Cependant la densité d'états équivalente de la bande de conduction est nettement supérieure à la concentration en donneurs. C'est pourquoi nous supposons que l'électron est excité préférentiellement vers la bande de conduction.

* Au premier ordre, les éléments de matrice de l'interaction spin-orbite sont nuls à l'intérieur du doublet (E).

Les deux processus de modulation de l'interaction spin-orbite que nous retenons sont donc :

- l'excitation de l'électron vers la bande de conduction
- sa désexcitation vers le niveau fondamental.

Le temps de corrélation τ_c est alors relié aux probabilités de chacun de ces processus, ω_{lc} et ω_{lo} par l'égalité :

$$\tau_c = (\omega_{lo} + \omega_{lc})^{-1} \quad \text{V.3}$$

Désignant par Δ_{so} la contribution à la largeur de raie de la modulation de l'interaction spin-orbite, il résulte des relations IV.1, IV.2, IV.3 que Δ_{so} est donnée par la relation :

$$\Delta_{so} = \frac{4}{10} \frac{n_l}{(N_D - N_A)} \Lambda_{so}^2 (\omega_{lo} + \omega_{lc})^{-1} \quad \text{V.4}$$

Les probabilités de transition ω_{lo} , ω_{lc} concernent des atomes donneurs individuels et ne dépendent donc pas de la concentration. On admettra que ω_{lo} est également indépendant de la température car aux températures considérées la désexcitation de l'électron vers le fondamental se fait principalement avec émission spontanée de phonons. En revanche, l'excitation vers la bande de conduction requiert l'absorption de phonons de grande énergie et la probabilité correspondante ω_{lc} est donc une fonction rapidement croissante de la température. Cette probabilité est reliée à la probabilité de la transition inverse, ω_{cl} , par la règle de balance détaillée :

$$n_l \omega_{lc} = n_c \omega_{cl}$$

Si l'on appelle σ_{cl} la section efficace de capture dans le

niveau (1) d'un électron de conduction par un donneur ionisé, v la vitesse de cet électron, la probabilité de capture ω_{cl} est donnée par la relation

$$\omega_{cl} = \langle \sigma_{cl} v \rangle (n_c + N_A)$$

où $\langle \sigma_{cl} v \rangle$ représente la moyenne du produit $\sigma_{cl} v$ pour le gaz d'électrons de conduction. Définissant une section efficace moyenne σ_{cl}^* par l'égalité

$$\sigma_{cl}^* = \langle \sigma_{cl} v \rangle / \langle v \rangle$$

nous pouvons réécrire l'équation IV.4 sous la forme

$$\Delta_{so} = \frac{n_1}{(N_D - N_A)} \cdot \frac{(4/10 \gamma_e) \Lambda_{so}^2}{\omega_{lo} + \sigma_{cl}^* \langle v \rangle (n_c + N_A)/n_1} \quad V.5$$

A température donnée, Δ_{so} ne dépend de la concentration en donneur que par l'intermédiaire du taux d'occupation du niveau (1), $n_1/(N_D - N_A)$. La proportionnalité entre ces deux termes est expérimentalement bien vérifiée, comme le montre le tableau suivant pour une température intermédiaire typique : $T = 100^\circ K$.

Echantillon	$\Delta_{exp} (G)$	$(\Delta_{PH} + \Delta_{HF} + \Delta_I)$	Δ_{so}	$n_1/(N_D - N_A)$	$\frac{\Delta_{so}}{n_1/(N_D - N_A)}$
N° 1	0,65	0,27	0,38	0,06	6,3
N° 2	1,15	0,29	0,86	0,16	5,4
N° 3a	1,45	0,28	1,17	0,18	6,5
N° 3b	1,60	0,40	1,2	0,45	5,5
N° 4	1,75	0,26	1,49	0,235	6,3
N° 5	2,1	0,20	1,9	0,35	5,7
N° 6	2,55	0,14	2,41	0,435	5,55

La valeur de Δ_{so} est obtenue en soustrayant de la largeur de raie observée Δ_{exp} :

- les contributions résiduelles des processus de relaxation efficaces à basse température et à haute température :

$$\Delta_{HF} \text{ et } \Delta_{PH}.$$

- la faible correction Δ_I due au processus de diffusion par les impuretés ionisées.

La mesure de Δ_{so} et le calcul du taux d'occupation du niveau (1) permettent d'évaluer l'expression entre crochets de l'équation IV.5. Celle-ci a une dépendance fonctionnelle connue de la température et l'ajustement avec les résultats expérimentaux fournit une détermination des deux paramètres qu'elle met en jeu : l'interaction spin-orbite Δ_{so} et la section efficace de capture σ_{cl}^* . On trouve ainsi les valeurs suivantes :

$$\Delta_{so} = 6 \times 10^8 \text{ sec}^{-1} \quad \text{V.6}$$

$$\sigma_{cl}^* = 7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad \text{V.7}$$

La figure 8 présente en fonction de la température les variations de la somme ($\Delta_{so} + \Delta_I$). La contribution à la largeur de raie de la modulation de l'interaction spin-orbite, Δ_{so} , a été calculée à partir de l'équation IV.5 et des valeurs de Δ_{so} et σ_{cl}^* ci-dessus. La contribution Δ_I de la diffusion sur les impuretés ionisées a été évaluée dans l'appendice du chapitre précédent.

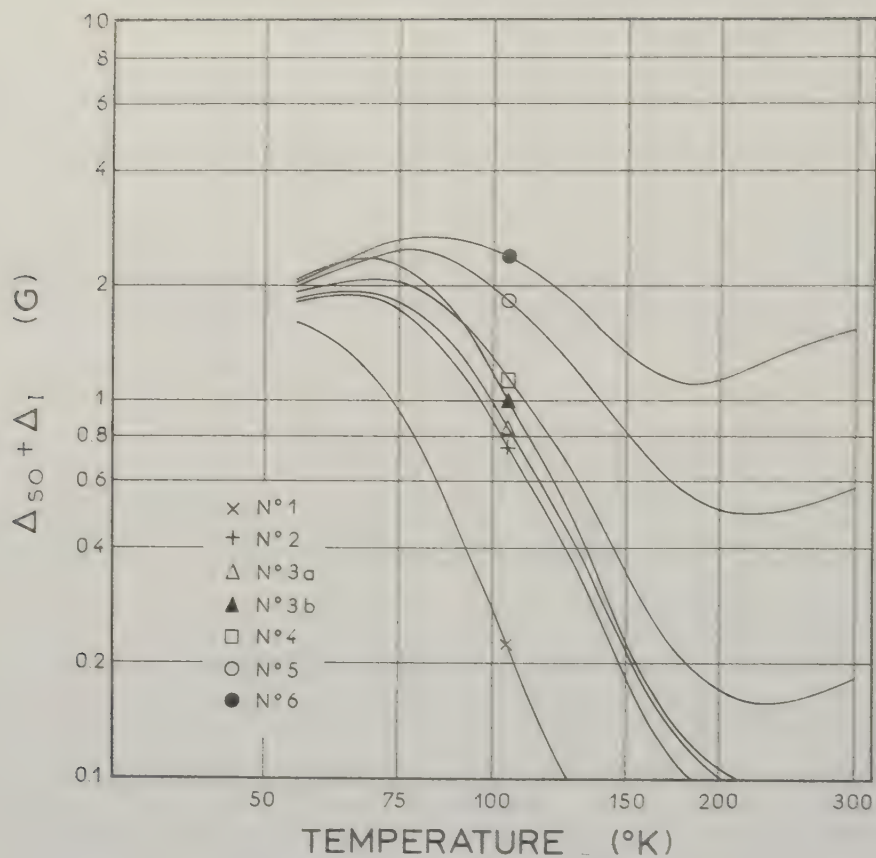


Figure 8 : Dépendance en température de la somme ($\Delta_{SO} + \Delta_I$) : Δ_{SO} est la contribution à la largeur de raie de la modulation de l'interaction spin-orbite dans le niveau $1s(T_2)$ et Δ_I celle du mécanisme de diffusion par les impuretés ionisées.

1°) Remarques sur la grandeur de l'interaction spin-orbite.

La valeur du couplage spin-orbite dans l'atome de phosphore libre est connue. ⁽²⁹⁾ Cette valeur (0,03 eV) est égale à la séparation des deux niveaux du terme 2P correspondant à la configuration $3p^2 4s$ des orbitales externes. Il nous reste à comparer cette valeur à celle que nous avons déterminée pour l'atome de phosphore dans le silicium : $\Lambda_{so} = 6 \times 10^8 \text{ sec}^{-1} \sim 0,5 \times 10^{-6} \text{ eV}$.

Nous admettrons que le terme $\lambda_{imp} = \frac{1}{r} \frac{\partial V_{imp}}{\partial r}$ est le même dans le cas du donneur et dans celui de l'atome libre. En effet, le gradient du potentiel d'impureté $\frac{\partial V_{imp}}{\partial r}$ n'est grand qu'au voisinage du noyau, et dans cette région sa valeur est peu affectée par l'environnement de l'atome. Entre le couplage spin-orbite dans l'atome donneur et le couplage dans l'atome isolé existe alors un facteur de réduction purement géométrique lié à la différence d'extension de l'orbitale électronique dans chacun de ces cas. C'est ce facteur que nous allons évaluer.

Conformément à la définition donnée au paragraphe A, le couplage spin-orbite dans le niveau $1s(T_2)$ de l'impureté, Λ_{so} , est donné par l'élément de matrice $\frac{1}{2} \langle T_x | \lambda_{imp} L_z | T_y \rangle$ où T_x et T_y sont les fonctions :

$$T_x = \frac{1}{(2 \pi a^*{}^3)^{1/2}} e^{-r/a^*} U_{k_0}(\vec{r}) \left(e^{ik_0 z} - e^{ik_0 x} \right)$$

$$T_y = \frac{1}{(2 \pi a^*{}^3)^{1/2}} e^{-r/a^*} U_{k_0}(\vec{r}) \left(e^{ik_0 y} - e^{ik_0 y} \right)$$

$U_{k_0}(\vec{r})$ désigne la partie périodique de la fonction de Bloch en l'un des minima de la bande de conduction, et k_0 la longueur du vecteur d'onde en ce minimum. a^* est la dimension de l'orbite ($a^* = 20 \text{ \AA}$). Λ_{so} est donc égal à l'intégrale :

$$\frac{1}{\pi a^{*3}} \int e^{-2r/a^*} U_{k_0}^* U_{k_0} \sin k_0 x (\lambda_{imp} L_z) \sin k_0 y d\vec{r}$$

Etant périodique, le produit $U_{k_0}^*(\vec{r}) U_{k_0}(\vec{r})$ peut se développer en série de la forme $\sum_{\vec{K}_V} C^V e^{i\vec{K}_V \cdot \vec{r}}$ où $\vec{K}_V$ est un vecteur du réseau réciproque. Nous n'en retiendrons que le premier terme C^0 qui est égal à l'unité. Dans un but de simplification supplémentaire, on admettra que la contribution principale à l'intégrale ci-dessus provient des régions très proches du noyau, pour lesquelles on peut faire les approximations suivantes :

$$\sin k_0 x = k_0 x ; \sin k_0 y = k_0 y ; e^{-2r/a^*} = 1$$

Λ_{so} est alors donnée par l'expression :

$$\Lambda_{so} = \frac{k_0^2}{\pi a^{*3}} \int \frac{x^2}{r} \frac{\partial V_{imp}}{\partial r} d\vec{r} \quad V.9$$

Dans l'atome libre, le couplage spin-orbite est donné par l'élément de matrice $\langle 3p_x | \lambda_{imp} L_z | 3p_y \rangle$ où $3p_x$, $3p_y$ sont respectivement les fonctions d'onde décrivant les orbitales externes de l'atome de phosphore isolé. La partie radiale de ces fonctions nous est malheureusement inconnue. On fera l'hypothèse qu'elle est identique ^(à) celle des fonctions 3p de l'atome d'hydrogène (ce qui revient à supposer que la charge du noyau est écranté par la présence des autres électrons). Le coupla-

ge spin-orbite atomique est alors donné par l'expression :

$$\Lambda_{so}^{at} = \frac{8}{729 \pi a_o^5} \int e^{-2r/3a_o} \frac{x^2}{r} \frac{\partial V_{imp}}{\partial r} d\vec{r} \quad V.10$$

où a_o est le rayon de Bohr. Négligeant les régions éloignées du noyau, on écrira :

$$\Lambda_{so}^{at} = \frac{8}{729 \pi a_o^5} \int \frac{x^2}{r} \frac{\partial V_{imp}}{\partial r} d\vec{r} \quad V.11$$

Des relations V.9 et V.11, on tire donc le facteur de réduction :

$$\frac{\Lambda_{so}}{\Lambda_{so}^{at}} = \frac{729}{8} k_o^2 a_o^2 \frac{a_o^3}{a^{*3}} = 5 \times 10^{-4}$$

Ce rapport est supérieur d'un ordre de grandeur à celui que l'on mesure. Cependant l'hypothèse faite pour la partie radiale de l'orbite électronique, conduit à sous-estimer la valeur du couplage spin-orbite atomique. L'extension de l'orbite réelle, en effet, est beaucoup plus faible que celle de l'orbite 3p de l'atome d'hydrogène (celle-ci est de 6,5 Å alors que le rayon atomique du phosphore est de 1,28 Å). La fonction d'onde des électrons périphériques de l'atome de phosphore est donc beaucoup plus concentrée qu'on ne l'a supposé, dans les régions proches du noyau. En conséquence, le couplage spin-orbite atomique est certainement plus grand que celui que l'on calcule par la relation V.11. La valeur mesurée pour le phosphore dans le silicium, Λ_{so} , est donc compatible avec l'estimation précédente.

2°) Interprétation des résultats de résonance à forte concentration en donneurs.

Les expériences de résonance faites par Kodera⁽¹⁴⁾ à 77°K, sur des échantillons fortement dopés en phosphore ($N_D > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) révèlent une dépendance surprenante de la largeur de raie en fonction de la concentration en donneurs : lorsque celle-ci croît de 10^{17} cm^{-3} à $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, la largeur de raie décroît de 2,6 G à 1,2 G. Le modèle de relaxation invoqué par Kodera à température ordinaire (diffusion des électrons de conduction par les donneurs ionisés) ne peut évidemment rendre compte de tels résultats : sa contribution à la largeur de raie est, en effet, une fonction croissante de la concentration en donneurs.

Dans notre modèle, la modulation de l'interaction spin-orbite dans le niveau (1) contribue efficacement à la relaxation à température intermédiaire. La comparaison des figures 3(a) et 8 atteste qu'aux fortes concentrations en donneurs, ce mécanisme est presque entièrement responsable de la largeur de raie à 77°K. On calcule qu'aux concentrations envisagées ($10^{17} \text{ cm}^{-3} < N_D < 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), celle-ci serait de 3 G environ.

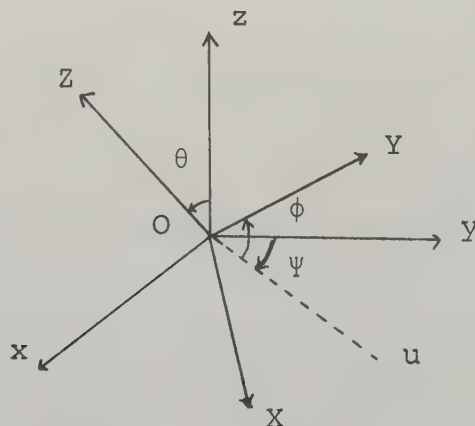
Cette région de concentration est précisément celle où la conduction par "saut" intervient à basse température. Il est clair que le saut de l'électron d'un atome à l'autre module l'interaction spin-orbite qu'il subit. A concentration suffisamment élevée, ce mécanisme peut d'ailleurs "court-circuiter" les deux processus de modulation envisagés précédemment : excitation de l'électron vers la bande de conduction et désexcitation vers

l'état fondamental. Le temps de corrélation de l'interaction spin-orbite serait alors une fonction rapidement décroissante de la concentration en donneurs. D'après la relation V.1, il en serait de même pour la largeur de raie.

De manière qualitative, le comportement de la largeur de raie à forte concentration est donc bien expliqué par le modèle de relaxation que nous proposons. Nous en donnerons une justification plus directe dans le chapitre suivant.

Calcul de la décomposition du niveau $1s(T_2)$ en présence de couplages spin-orbite et Zeeman.

On traitera l'interaction spin-orbite $\lambda_{\text{imp}} \vec{L} \cdot \vec{S}$ comme une perturbation par rapport à l'interaction Zeeman $H = g \mu_B \vec{H}_0 \cdot \vec{S}$. On associe aux directions $\langle 100 \rangle$ du cristal les axes O, x, y, z d'un trièdre trirectangle. La direction de quantification du spin $\vec{S}$ est celle du champ magnétique directeur $\vec{H}_0$. Celui-ci définit la direction de l'axe des Z d'un trièdre trirectangle O, X, Y, Z dont l'orientation par rapport au trièdre initial est déterminée par les angles d'Euler ϕ, θ, ψ , selon le schéma suivant :



En l'absence d'interaction spin-orbite, le niveau $1s(T_2)$ est décomposé par l'interaction Zeeman en 2 sous-niveaux correspondant à chacune des valeurs propres de l'opérateur S_Z : $S_Z = \pm 1/2$. Le sous-niveau $S_Z = 1/2$ est soutenu par les 3 fonctions : $T_Z | + \rangle$; $T_- | + \rangle$; $T_+ | + \rangle$ et de même, à la valeur propre $S_Z = -1/2$ correspondent les fonctions de base : $T_Z | - \rangle$; $T_- | - \rangle$; $T_+ | - \rangle$; (la définition des fonctions purement orbitales T_Z, T_-, T_+ , est donnée dans la figure 7).

L'interaction spin-orbite $\mathcal{H}_{so}$ est donnée par la relation :

$$\mathcal{H}_{so} = \lambda_{imp} \vec{L} \vec{S} = \lambda_{imp} \left\{ L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right\}$$

où les opérateurs de spin S_z , $S_+ = (S_x + iS_y)$, $S_- = (S_x - iS_y)$ sont définis dans le trièdre O, x, y, z . Ceux-ci s'expriment en fonction des opérateurs S_z , S^+ , S^- , liés au trièdre O, X, Y, Z par les relations :

$$\begin{cases} S_z = \sin\theta e^{-i\psi} S^+ + \sin\theta e^{i\psi} S^- + \cos\theta S_Z \\ S_- = e^{i\phi} \left(e^{i\psi} \cos\frac{2\theta}{2} S^- - e^{-i\psi} \sin\frac{2\theta}{2} S^+ - \sin\theta S_Z \right) \\ S_+ = e^{-i\phi} \left(e^{-i\psi} \cos\frac{2\theta}{2} S^+ - e^{i\psi} \sin\frac{2\theta}{2} S^- - \sin\theta S_Z \right) \end{cases} \quad A V$$

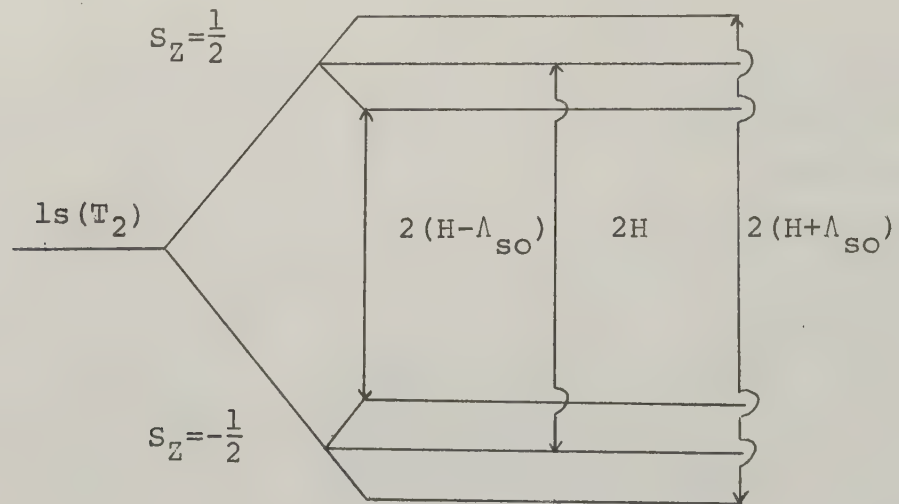
Pour le sous-niveau $S_z=1/2$, l'équation séculaire s'écrit alors :

$$\begin{vmatrix} -S & -\Lambda_{so} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta e^{-i\phi} & \Lambda_{so} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta e^{-i\phi} \\ -\Lambda_{so} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta e^{i\phi} & -\Lambda_{so} \cos\theta - S & 0 \\ \Lambda_{so} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\theta e^{i\phi} & 0 & \Lambda_{so} \cos\theta - S \end{vmatrix} = 0 \quad A V$$

où Λ_{so} est défini conformément au paragraphe V.A.

Les solutions de cette équation sont $S = 0$; $S = \pm \Lambda_{so}$.

Pour le sous-niveau $S_z = -1/2$, on trouverait de même les solutions $S = 0; S = \mp \Lambda_{so}$. Le schéma de décomposition du triplet $1s(T_2)$ se présente donc comme suit :



On montrerait aisément que les sous-niveaux couplés par un champ magnétique hyperfréquence transverse sont ceux qu'indiquent les flèches sur la figure ci-dessus.

CHAPITRE VI

LARGEUR DE RAIE ELECTRONIQUE A 77°K, EN PRESENCE DE CONTRAINTE UNIAXIALE.

On a montré au chapitre précédent, que la dépendance en température et concentration de la largeur de raie, justifiait de façon satisfaisante le modèle de relaxation invoqué pour la région de température intermédiaire : Selon ce modèle, le mécanisme de relaxation prépondérant est, dans cette région, la modulation de l'interaction spin-orbite dans le premier niveau excité du donneur. Il est d'ailleurs possible de tester directement l'importance de ce mécanisme, en étudiant la modification de la largeur de raie en présence de contrainte uniaxiale.

Le principe de cette expérience est le suivant : l'application d'une contrainte uniaxiale au cristal de silicium détruit l'équivalence des 6 minima de la bande de conduction. La dégénérescence orbitale du triplet $1s(T_2)$ peut alors être partiellement ou totalement levée et le moment cinétique de l'électron, partiellement ou totalement bloqué. On pourra donc, par application de contrainte, réduire ou même supprimer le couplage spin-orbite à l'intérieur du triplet $1s(T_2)$. La contribution de ce couplage à la largeur de raie s'en trouvera alors fortement modifiée.

Nous étudierons d'abord la décomposition du triplet $1s(T_2)$ en présence d'une contrainte dirigée suivant les directions $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du cristal. Nous calculerons ensuite le

rétrécissement de la raie de résonance que l'on doit attendre dans chacun de ces cas. Puis nous confronterons le rétrécissement ainsi prévu avec les résultats observés.

Structure du triplet $1s(T_2)$ en présence de contrainte uniaxiale.

Conformément à la théorie du potentiel de déformation développée par Herring et Vogt,⁽³⁰⁾ le déplacement en énergie de la vallée (j) de la bande de conduction s'écrit :

$$E^{(j)} = \{ E_d \delta_{\alpha\beta} + E_u k_{\alpha}^{(j)} k_{\beta}^{(j)} \} U_{\alpha\beta} \quad \text{VI.1}$$

où $U_{\alpha\beta}$ est l'élément $(\alpha\beta)$ du tenseur de déformation, $k_{\alpha}^{(j)}$, $k_{\beta}^{(j)}$ sont les composantes d'un vecteur unité pointant du centre de la zone de Brillouin vers la jème vallée, et E_d , E_u sont les potentiels de déformation correspondant à une dilatation pure et à un cisaillement pur, respectivement.

1°) Effet d'une contrainte uniaxiale appliquée le long de la direction $\langle 001 \rangle$

Nous rappellerons dans ce paragraphe, les résultats du calcul effectué dans ce cas, par Feher et Wilson.³¹

La fonction d'onde de l'électron donneur dans l'état $1s$ est de la forme :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{j=1}^6 \alpha^{(j)} F^{(j)}(\vec{r}) U^{(j)}(\vec{r}) e^{i\vec{k}^{(j)} \cdot \vec{r}}$$

où $U^{(j)}(\vec{r}) e^{i\vec{k}_0^{(j)} \cdot \vec{r}}$ est la fonction de Bloch correspondant au minimum (j) et $F^{(j)}(\vec{r})$ une fonction enveloppe de type ls. La fonction d'onde du singulet (A_1) est définie par la suite des coefficients :

$$\alpha_{11}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (1, 1, 1, 1, 1, 1)$$

On choisira pour base du doublet (E), les 2 fonctions définies par les coefficients suivants :

$$\alpha_{21}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{12}} (2, 2, -1, -1, -1, -1)$$

$$\alpha_{22}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{4}} (0, 0, 1, 1, -1, -1)$$

Pour base du triplet (T_2) on prendra les 3 fonctions T_x, T_y, T_z introduites au chapitre précédent. Ces fonctions sont définies respectivement par les coefficients :

$$\alpha_{31}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1, -1, 0, 0, 0, 0)$$

$$\alpha_{32}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (0, 0, 1, -1, 0, 0)$$

$$\alpha_{33}^{(j)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (0, 0, 0, 0, 1, -1)$$

La contrainte appliquée dans la direction $\langle 001 \rangle$ s'écrit sous forme vectorielle :

$$\vec{T} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ T \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

et le déplacement correspondant :

$$\vec{U} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}S_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ T \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

où S_{11}, S_{12}, S_{44} sont les constantes d'élasticité du silicium.
On posera, conformément aux notations de Feher et Wilson :

$$6\Delta_c = E_{12} \text{ (écart singulet-doublet)}$$

$$2\delta\Delta_c = E_{23} \text{ (écart doublet-triplet)}$$

$$S' = 2(S_{11} - S_{12})T$$

$$x = \frac{E_u S'}{E_{12}}$$

Si l'on rapporte l'énergie de l'électron au centre de gravité des 6 vallées et si l'on prend comme base de représentation, les 6 fonctions de Bloch correspondantes, le Hamiltonien "orbite-vallée" s'écrit, en présence de la contrainte $\vec{T}$, sous la forme matricielle suivante :

$$H_{VO} = -\Delta_c \begin{pmatrix} x & (1+\delta) & 1 & 1 & 1 & 1 \\ (1+\delta) & x & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & x & (1+\delta) & 1 & 1 \\ 1 & 1 & (1+\delta) & x & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & x & (1+\delta) \\ 1 & 1 & 1 & 1 & (1+\delta) & x \end{pmatrix} \quad \text{VI.2}$$

Adoptant comme nouvelle base de représentation, les fonctions propres du singulet, du doublet et du triplet, on obtient pour le Hamiltonien "orbite-vallée" l'expression :

VI.3

$$H_{VO} = \Delta_C \begin{pmatrix} -(\delta+5) & x/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ x/2 & (x+1-\delta) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (-x+1-\delta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (-x+1+\delta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (-x+1+\delta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (2x+1+\delta) \end{pmatrix}$$

T_x, T_y, T_z , demeurent donc fonctions propres de l'énergie en présence de contrainte suivant la direction $\langle 001 \rangle$. La valeur propre correspondant à T_z et la valeur associée aux deux premières de ces fonctions diffèrent de $3x\Delta_C$. La dégénérescence du triplet est donc partiellement levée.

2°) Effet d'une contrainte appliquée le long de la direction $\langle 111 \rangle$

Dans ce cas la direction de la contrainte fait le même angle avec chacune des directions $\langle 100 \rangle$ du cristal. Chacune des vallées est alors affectée de façon identique et la structure des niveaux $1s$ du donneur est inchangée.

B) Effet d'une contrainte uniaxiale sur la largeur de raie

1°) Contrainte appliquée le long de la direction $\langle 001 \rangle$

Le triplet $1s(T_2)$ est alors décomposé en un singulet de fonction d'onde T_z et un doublet ayant pour états de base les fonctions d'onde T_x et T_y . On supposera que la contrainte

appliquée est assez grande pour que la séparation en énergie de ces niveaux soit très supérieure à leur couplage par l'interaction spin-orbite.

En présence des couplages Zeeman et spin-orbite, le doublet se décompose en 4 niveaux dont les énergies sont :

$$\text{VI.4} \quad \left\{ \begin{array}{l} E_1^{\pm} = \pm \{ (H + \Lambda_{so} \cos \theta)^2 + 4 \Lambda_{so}^2 \sin^2 \theta \}^{1/2} \\ E_2^{\pm} = \pm \{ (H - \Lambda_{so} \cos \theta)^2 + 4 \Lambda_{so}^2 \sin^2 \theta \}^{1/2} \end{array} \right.$$

Comme dans l'appendice précédent, θ désigne dans ces formules l'angle du champ magnétique $\vec{H}_0$ et de l'axe $\langle 001 \rangle$. Nous étudierons le cas où ces deux directions sont perpendiculaires ($\theta = \frac{\pi}{2}$) ; les sous-niveaux du doublet ont alors pour énergie :

$$E_1^{\pm} = E_2^{\pm} = \pm (H^2 + 4 \Lambda_{so}^2)^{1/2} \sim \pm \left(H + 2 \Lambda_{so} \frac{\Lambda_{so}}{H} \right) \quad \text{VI.5}$$

Le déplacement des niveaux d'énergie Zeeman, dû au couplage spin-orbite est dans ce cas, approximativement égal à $2 \Lambda_{so} \frac{\Lambda_{so}}{H}$. En présence de contrainte le long de la direction $\langle 001 \rangle$, la contribution à la largeur de raie de la modulation de l'interaction spin-orbite, sera donc réduite par le facteur $4 \Lambda_{so}^2 / H^2$. Calculé à partir de la valeur de Λ_{so} indiquée au chapitre précédent, ce facteur est de 5×10^{-4} environ. L'effet de la modulation du couplage spin-orbite sur la largeur de raie sera donc, dans ce cas, pratiquement supprimé.

2°) Contrainte appliquée le long de la direction $\langle 111 \rangle$

La dégénérescence du triplet $1s(T_2)$ n'est pas levée par une telle contrainte et ses fonctions d'onde de base (T_x, T_y, T_z) ne sont pas modifiées. Il en résulte que la contribution, Δ_{so} , de la modulation de l'interaction spin-orbite à la largeur de raie, doit demeurer inchangée.

Méthode et résultats expérimentaux.

1°) Méthode utilisée.

Le cristal de silicium utilisé est de même type que l'échantillon N°6 ($N_D = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). C'est en effet à ce dopage que l'effet de rétrécissement de la raie par application de contrainte uniaxiale doit être le plus marqué. Les deux échantillons employés se présentent sous forme de barreau mince dont le plus grand côté est parallèle, pour l'un à la direction $\langle 001 \rangle$ et pour l'autre à la direction $\langle 111 \rangle$.

La contrainte est obtenue en collant l'échantillon à ses deux extrémités sur un support de quartz. Le coefficient de dilatation thermique du quartz entre 300°K et 77°K est en effet de $0,24 \times 10^{-6}$, cependant que celui du silicium⁽³²⁾ est voisin de 10^{-6} . Il en résulte une contraction relative du barreau de silicium $d\ell/\ell = 1,9 \times 10^{-4}$. Cette variation est égale au produit $S_{11} T$ où T est la grandeur de la tension exercée aux extrémités de l'échantillon. On en tire la valeur du paramètre $x = \frac{E_u S'}{E_{12}}$, qui détermine le déplacement des niveaux d'énergie du triplet. En effet $S' = 2(S_{11} - S_{12})$ $T = 2 \frac{S_{11} - S_{12}}{S_{11}} d\ell/\ell$.

Des valeurs de S_{11} et S_{12} ,⁽³³⁾ on déduit celle de S' . Connaissant le rapport $\frac{E_u}{E_{12}}$ on trouve alors :

$$x = 0,36$$

Remarquons que pour cette valeur de x , la séparation des niveaux du triplet ($3 \times \Delta_C \sim 2 \times 10^{-3} \text{ eV}$) est très supérieure à leur couplage par l'interaction spin-orbite ($\Lambda_{so} \sim 0,5 \times 10^{-6} \text{ eV}$).

2°) Effet de la contrainte sur la largeur de raie.

Dans le cas où la contrainte est appliquée le long de la direction $\langle 001 \rangle$, on observe un rétrécissement de la raie de résonance de l'ordre de 40 % (voir la figure 9). Au contraire, lorsque la contrainte est appliquée le long de la direction $\langle 111 \rangle$, aucun effet sur la largeur de raie n'est constaté (voir la figure 10).

Conclusion.

L'important rétrécissement que présente la raie de résonance en présence de contrainte uniaxiale le long de l'axe $\langle 001 \rangle$, apparaît comme une preuve cruciale du modèle proposé au chapitre précédent pour la relaxation à température intermédiaire. En effet, seule la modification de l'interaction spin-orbite dans le niveau (1) peut expliquer une telle variation de la largeur de raie. Il est vrai cependant que l'interaction hyperfine dans l'état fondamental est également affectée par la contrainte appliquée,⁽³¹⁾ mais on peut calculer que pour la valeur du paramètre x mis en jeu ($x = 0,36$), le facteur de réduction de cette interaction est inférieur à

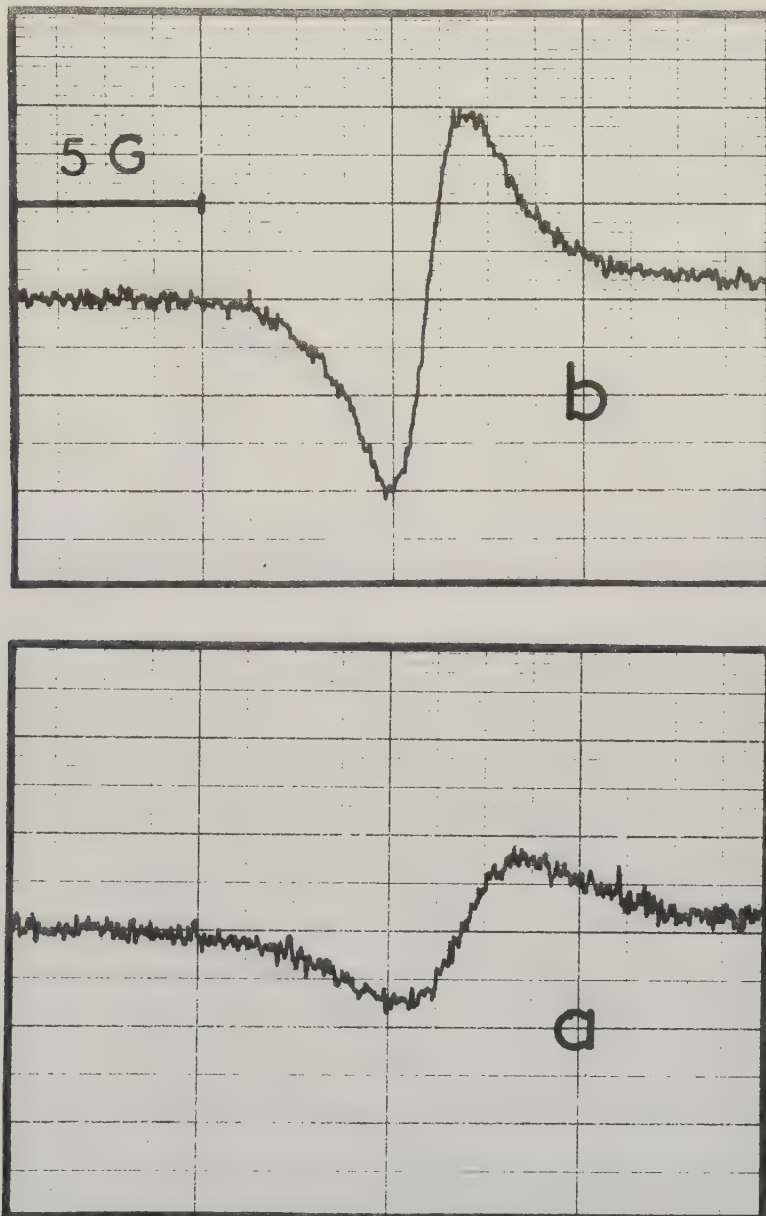


Figure 9 : Dérivée du signal d'absorption :

a) en l'absence de contrainte

b) en présence de contrainte le long de la direction $\langle 001 \rangle$.

Les deux signaux sont observés dans les mêmes conditions expérimentales ($T = 77^\circ\text{K}$).

Vitesse de balayage du champ H_0 : $\frac{dH_0}{dt}$.

Champ de modulation pic à pic $H_m = 1 \text{ G}$.

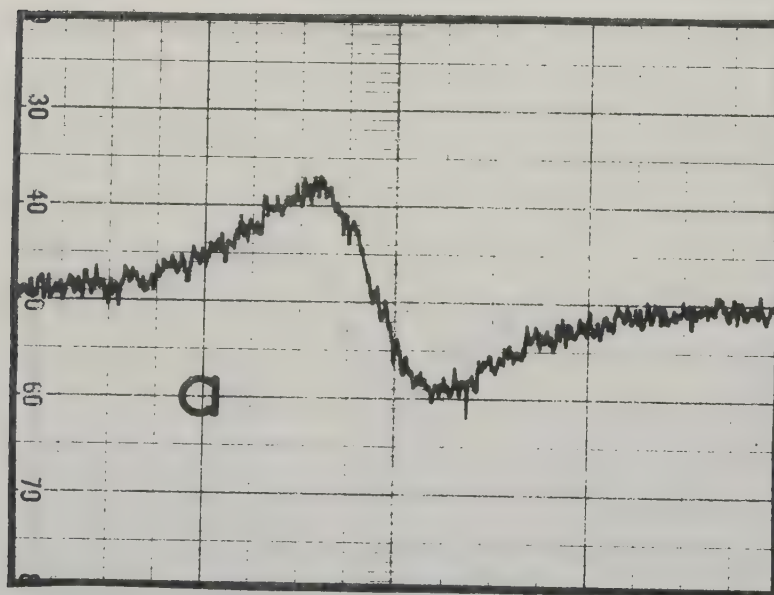
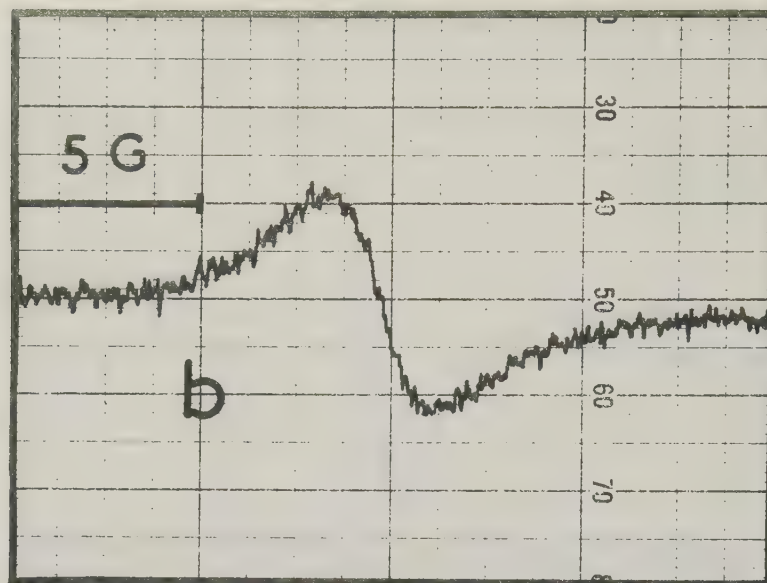


Figure 10 : Dérivée du signal d'absorption :

- a) en l'absence de contrainte
- b) en présence de contrainte le long de la direction $\langle 111 \rangle$.

1 %. On a d'ailleurs vérifié que la tension appliquée à l'échantillon, ne modifiait pas sensiblement la structure hyperfine du phosphore : celle-ci a été observée à $T \sim 20^\circ\text{K}$; à cette température, la contraction relative du cristal, et par suite la contrainte qui lui est imposée, est à peu près la même qu'à 77°K .

Il faut observer que le rétrécissement de la raie de résonance est inférieur de moitié à celui que l'on attendrait (80 % environ au dopage considéré). Ce désaccord a plusieurs causes possibles : l'une d'elles est l'inhomogénéité de la contrainte aux extrémités du cristal ; une autre est l'éventuelle non orthogonalité de l'axe $\langle 001 \rangle$ et du champ magnétique $\vec{H}_0$. D'après l'équation VI.4, la structure des niveaux du triplet serait alors différente de celle que l'on a calculée. Enfin, il peut y avoir croisement entre le niveau non dégénéré du triplet (T_2) et l'un des niveaux du doublet (E). Ces deux niveaux seraient dans ce cas, efficacement couplés par l'interaction spin-orbite.

Rappelons les caractéristiques principales du système étudié et les traits essentiels du modèle de relaxation présenté :

Dans les gammes de température et de concentration considérées, le système des électrons du phosphore dans le silicium est composé à la fois d'électrons délocalisés dans la bande de conduction et d'électrons localisés sur les sites donneurs. Parmi les états liés du donneur, seuls les deux états d'énergie la plus basse peuvent avoir un taux d'occupation important.

A basse température ($20^{\circ}\text{K} \lesssim T \lesssim 75^{\circ}\text{K}$) la plupart des électrons sont piégés dans l'état fondamental des donneurs. La relaxation du système de spins est alors due à la modulation de l'interaction hyperfine que subit l'électron dans cet état. Dans la région de température où l'élargissement des raies de structure hyperfine est observé ($T \sim 30^{\circ}\text{K}$), cette modulation est assurée par l'excitation thermique vers le premier niveau excité du donneur. A température plus élevée, elle peut l'être également par l'échange de spin entre électrons donneurs et électrons de conduction.

A haute température ($T \gtrsim 150^{\circ}\text{K}$), la plupart des électrons donneurs sont excités dans la bande de conduction, et la relaxation est due de façon prédominante aux collisions avec renversement de spin des électrons de conduction sur les phonons.

A température intermédiaire ($75^{\circ}\text{K} \lesssim T \lesssim 150^{\circ}\text{K}$), la population du premier niveau excité du phosphore passe par un maximum. La relaxation est alors essentiellement régie par la modulation de l'interaction spin-orbite que subit l'électron dans ce niveau. Le rétrécissement de la raie en présence de contrainte uniaxiale fournit d'ailleurs un test direct de l'efficacité de ce mécanisme.

A chacune des régions de température ainsi définie, il correspond donc un processus de relaxation déterminé. Nous avons calculé, avec deux paramètres ajustables seulement, la largeur de raie résultant de l'ensemble de ces processus. L'accord quantitatif observé dans toute l'étendue des domaines de température et de concentration étudiés, entre la largeur de raie ainsi prévue et la largeur expérimentale (Figures 3(a) et 3(b)), confirme de façon satisfaisante la validité du modèle présenté.

L'étude du comportement de la résonance en fonction de la température et de la concentration en donneurs, nous a permis de déterminer plusieurs paramètres caractéristiques de l'atome de phosphore dans le silicium :

La mesure de l'élargissement des raies de structure hyperfine (vers $T \sim 30^{\circ}\text{K}$) a fourni de manière très directe, la probabilité de l'excitation thermique du niveau fondamental vers le premier niveau excité du donneur et par suite, celle de la transition inverse ($\omega_{10} \sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$).

De la valeur de la largeur de raie à température intermédiaire, on a déduit celle de l'interaction spin-orbite

dans le premier niveau excité du phosphore. En raison de sa très faible valeur ($\Lambda_{so} \sim 5 \times 10^{-7}$ eV), cette interaction n'avait pu être mesurée par absorption optique, comme elle l'avait été dans le cas du silicium dopé au bismuth ou à l'antimoine. (8,9)

On a également obtenu la section efficace de capture d'un électron de conduction, dans le premier niveau excité du phosphore ($\sigma_{cl}^* = 7 \times 10^{-16}$ cm²). Remarquons que ce paramètre caractérise la capture d'électrons de conduction en équilibre thermique, dans un niveau particulier du donneur. C'est au contraire la section efficace totale de capture par le donneur ionisé, que l'on atteint par les méthodes de transport ou de photoconductivité. Ce paramètre n'est alors obtenu, le plus souvent, que pour des électrons de conduction hors de l'équilibre thermique. (34)

Les résultats que nous venons de citer illustrent l'utilité des techniques de résonance paramagnétique dans la détermination de paramètres de physique des semiconducteurs, difficiles à obtenir par d'autres méthodes. Remarquons enfin, que dans le cas du silicium dopé à l'arsenic, au bismuth ou à l'antimoine, l'étude de la résonance pourrait être menée à bien à partir d'un modèle semblable à celui que nous avons présenté.

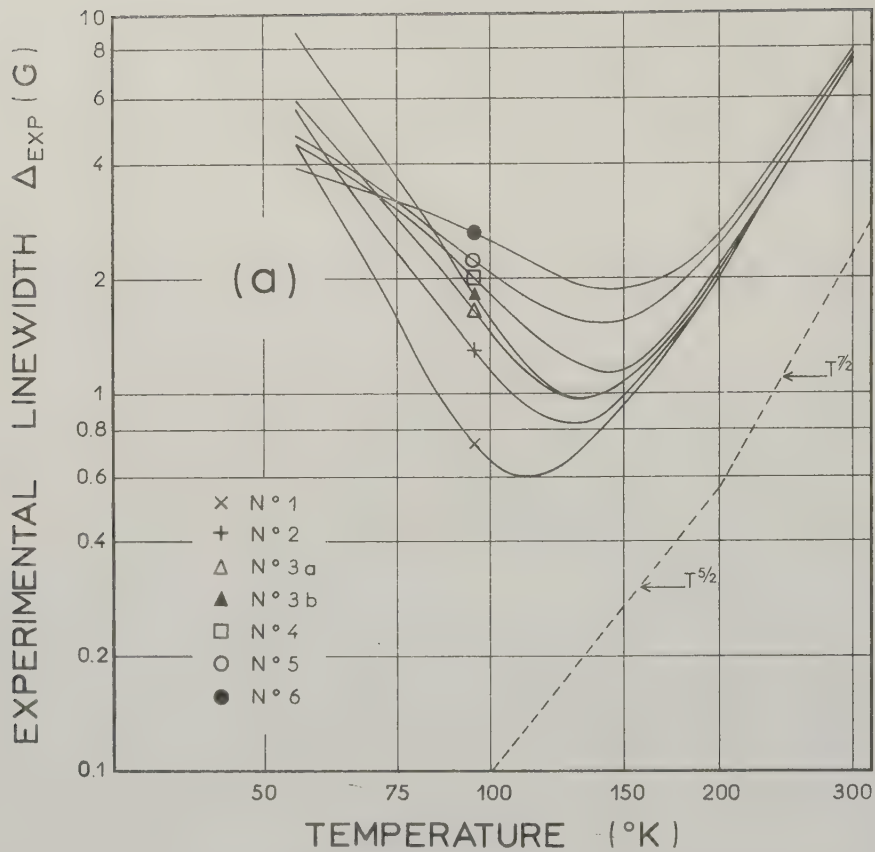


Figure 3(a): Dépendance en température de la largeur de raie observée Δ_{Exp} pour les diverses concentrations en donneurs étudiées. La droite en tireté indique la dépendance en température que l'on attendrait du processus de collision sur les phonons pour un système d'électrons de conduction pur - (voir Chapitre IV). La largeur de raie observée pour l'échantillon le moins dopé (N°1) présente cette dépendance sur une gamme étendue de température.

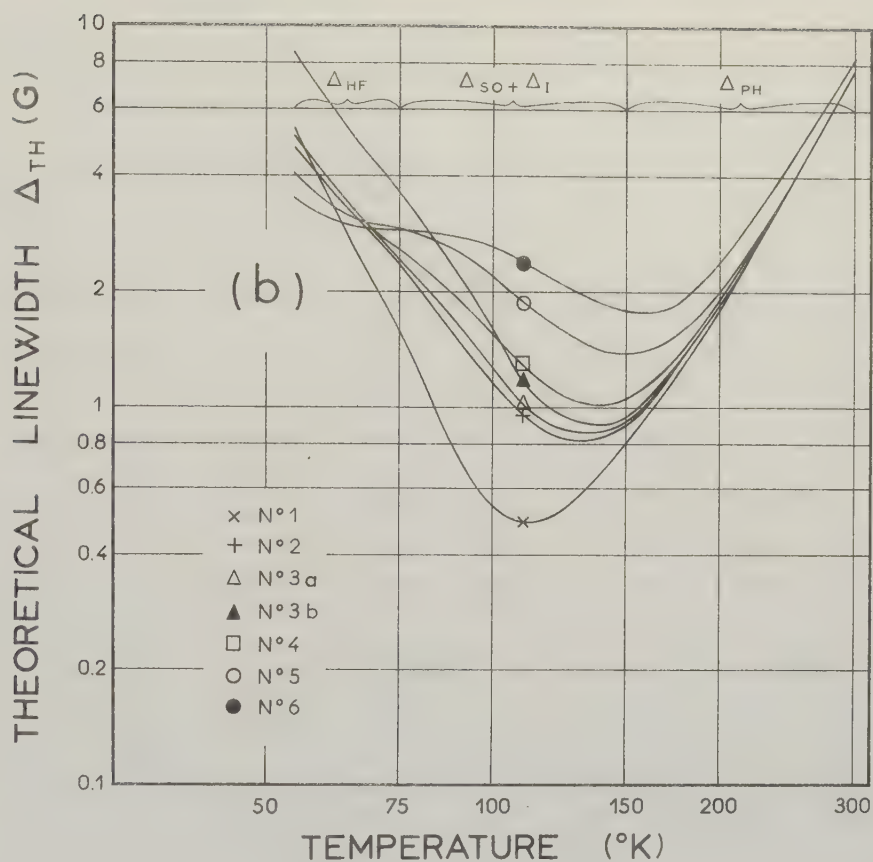


Figure 3(b) : Dépendance en température de la largeur de raie théorique, Δ_{TH} , résultant des différents mécanismes de relaxation envisagés. La comparaison avec la figure 3 (b) montre que dans les domaines de température et de concentration étudiés, la largeur de raie ainsi prévue est en bon accord avec la largeur de raie expérimentale. La contribution prédominante est indiquée pour chaque région de température dans le haut de la figure.

- 85 -

Références

- 1) W. Kohn, Solid State Physics, 5, 257.
- 2) C.W. Ludwig and H.H. Woodbury, Solid State Physics, 13, 223.
- 3) S. Maekawa and M. Kinoshita, J. Phys. Soc. Japan, 20, 1447 (1965).
- 4) D. Jerome and J.M. Winter, Phys. Rev., 134, A1001 (1964).
- 5) G. Feher, Phys. Rev., 114, 1219 (1959).
- 6) R.J. Elliott, Phys. Rev., 96, 266 (1955).
- 7) T.G. Castner, Phys. Rev. Letters, 8, 13 (1962).
- 8) D. Long and J. Myers, Phys. Rev., 115, 1119 (1959).
- 9) R.L. Aggarwal and A.K. Ramdas, Phys. Rev., 140, 1246 (1965).
- 10) J.S. Blakemore, "Semiconductors Statistics", (Pergamon Press, Oxford, 1962)
W. Paul, Cours à la Faculté des Sciences de Paris, 1966-1967.
- 11) F.J. Dyson, Phys. Rev., 98, 349 (1955).
- 12) G.K. Walters and T.L. Estles, J. Appl. Phys., 32, 1853 (1961).
- 13) Compound Semiconductors, vol.1, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- 14) H. Kadera, J. Phys. Soc. Japan, 21, 1040 (1966).
- 15) A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism" (Oxford University Press, 1961) chap. XI.
- 16) P.W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan, 9, 316 (1954).
- 17) S.D. Lacey and G. Lancaster, Phys. Letters, 22, 336 (1966).

- 18) Les valeurs données pour la section efficace d'échange de spin à la température de l'hélium liquide, par G. Feher et E.A. Gere, Phys. Rev., 114, 1245 (1959) et par R.S. Levitt et A. Honig J. Phys. Chem. Solids, 22, 269 (1961), sont toutes les deux proches de 10^{-12} cm^2 . Plus récemment, le mécanisme d'échange de spin entre électrons donneurs et électrons de conduction a été invoqué par G. Lampel [Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences de Paris, (1968)], pour expliquer la relaxation nucléaire dans le silicium à 77°K. Nous utiliserons la valeur déterminée par ce dernier : $\sigma_{\text{ex}} = 0,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$.
- 19) K. Nishikawa and R. Barrie, Can. J. Phys., 41, 1135 (1963). La valeur déduite de leurs résultats est $\omega_{10} = 15 \times 10^8 \text{ sec}^{-1}$.
- 20) Y. Yafet, "Solid State Physics" (Academic Press Inc., New York, 1963) vol.14, p.2-96.
- 21) A.H. Wilson, "Theory of Metals", Cambridge University Press, 1958.
- 22) F.J. Blatt, "Solid State Physics", (Academic Press Inc., New York, 1957) vol.4, p. 209-357.
- 23) D. Long and J. Myers, Phys. Rev., 115, 1107 (1959).
- 24) F.J. Morin and J.P. Maita, Phys. Rev., 96, 28 (1954).
- 25) C. Herring, The Bell Syst. Tech. J., 34, 238 (1955).
- 26) H. Brooks, Phys. Rev., 83, 879 (1951).
- 27) J.R. Asik, Ph. D., Department of Physics, University of Illinois, 1966.
- 28) H.J. Zeiger, W.E. Krag, and L.M. Roth, Massachusetts Institute of Technology, Lincoln Laboratory Reports, July 15, 1962.
- 29) T.G. Castner, Phys. Rev., 155, 816 (1967).
- 30) C. Herring and E. Vogt, Phys. Rev., 101, 944 (1956).

- 31) D.K. Wilson and G. Feher, Phys. Rev., 124, 1068 (1961).
- 32) D.F. Gibbons, Phys. Rev., 112, 136 (1958).
- 33) H.J. McSkimin, J. Appl. Phys., 24, 988 (1953).
- 34) Ainsi H. Loewenstein et A. Honig Phys. Rev., 144, 781 (1966) ont mesuré à la température de l'hélium liquide, la section efficace de capture de l'atome de phosphore ionisé dans le silicium pour des électrons de conduction photo-excités. Ceux-ci sont créés dans la bande de conduction à des énergies beaucoup plus grandes que l'énergie thermique kT .

REMERCIEMENTS

Que tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et conseillé dans ce travail trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

En tout premier lieu, je tiens à remercier Monsieur Le Professeur I. Solomon qui, après avoir guidé mes premiers pas dans la recherche, a suivi avec une attention et une vigilance sans faille tous les développements de ce travail. Ce que je lui dois tient aussi bien à l'influence de ses idées et de ses méthodes qu'à l'esprit d'équipe qu'il a su insufflé à chacun des membres de notre groupe.

Je voudrais ici rendre hommage à l'un d'entre eux, G. Lampel, dont la sollicitude et la disponibilité constantes furent pour moi d'un secours inappréciable. Aux nombreuses discussions que j'ai eues avec D. Kaplan et B. Sapoval, je dois aussi d'avoir progressé dans mon travail.

MM Maizeray, Maurel, Adam et Féty m'ont apporté une aide technique efficace et Melle Anne-Marie Hernecq a assuré, avec diligence et gentillesse, la dactylographie du manuscrit. Mr Joliclercq a réalisé les photographies et Mr Arbousse la mise en page. Que tous en soient remerciés.

Enfin, je désire exprimer toute ma reconnaissance à la Direction Technique des Armements Terrestres qui, en me détachant au Laboratoire B.P. Grégory à l'Ecole Polytechnique, m'a permis de me consacrer à plein temps au travail scientifique de recherche.

